

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

(Mention Sciences Appliquées)

PAR

Philippe COURTY

Ingénieur I.N.S.A.

PREMIÈRE THÈSE

Production de chlore par action de l'oxygène
sur les chlorures alcalins

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 mars 1966 devant la Commission d'examen

MM. R. PÂRIS Professeur

Président

R. BERNARD

J. BOUSQUET

F. TROMBE

} Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

(Mention Sciences Appliquées)

PAR

Philippe COURTY

Ingénieur I.N.S.A.

PREMIÈRE THÈSE

Production de chlore par action de l'oxygène
sur les chlorures alcalins

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 mars 1966 devant la Commission d'examen

MM. R. PÂRIS Professeur

Président

R. BERNARD

J. BOUSQUET

F. TROMBE

} Examineurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

M. MESNARD

M. BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie	MM. BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PRETTRE	Chimie industrielle	PERES	Physiologie
COURTY	Chimie-Physique	MESNARD	Electronique
KUHNER	Botanique	GRANDMONTAGNE	Physique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée	BOUTILLIER	Minéralogie
PÂRIS	Chimie minérale	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
AUMERAS	Chimie générale II	DREUX	Chimie organique
COLONGE	Chimie organique	TEICHNER	Chimie industrielle
JANIN	Physique générale	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
FLANDRIN	Géologie appliquée	MERLIN	Chimie analytique
BERNARD	Physique industrielle	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
DUFAY Jean	Astronomie	PHILBERT	Physique nucléaire
NIGON	Zoologie expérimentale	COHEN-ADAD	Chimie
GAUTHIER Henri	Géologie générale	DAVID Louis	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie	CHANEL	Psychophysiologie
CHOPIN	Chimie biologique	MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
CUEILLERON	Chimie	DEPAZ	Physique nucléaire
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral	GAUTHIER Jean	Chimie
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée	GAUME	Physique expérimentale
SARAZIN	Physique nucléaire	UZAN	Physique S.P.C.N.

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques	MM. d'INCAN	Physique
LAFORGUE	Physique	LEFEBVRE	Mathématiques
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.	PERNET	Mathématiques
CHENEVOY	Géologie appliquée	CHERY	Physique
GINET	Zoologie	BERGEON	Physique C.S.U.
ASCH	Physique	Mlle GAUTHERON	Chimie biologique
MICHEL Pierre	Minéralogie	MM. DESCOTES	Chimie organique
Mlle MAITROT	Physique	ERBEIA	Physique
M. GEVIN	Géologie générale	Mme ERICSON	Physique générale
PONASSE	Mathématiques	M. LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique	M. BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
MATHIEU	Mécanique des Fluides	Mlle CALAIS	Mathématiques
PICARD Philippe	Mathématiques	M. GUSAKOW	Physique
DEMARCO	Géologie générale	Mlle THOMAS	Chimie Minérale
MICHEL Georges	Biochimie	MM. COLOBERT	Physiologie
LEBRETON	Biologie végétale	AUBIN	Analyse numérique
DAVID Jean	Biologie animale	BUCHWALTER	Mathématiques
TOUSSET	Chimie propédeutique	BOUZON	Mathématiques C.S.U.
FEUVRAIS	Physique Electricité	COSNIER	Psychophysiologie
PICARD Claude	Mathématiques	Mlle LAMOURE	Biologie végétale
SCHMITT	Physique C.P.E.M.	MM. PORTHAULT	Chimie C.S.U.
LAURENT	Chimie organique	VALLET	Chimie Macromoléculaire
ROT	Mathématiques		

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX



à Monsieur F. TROMBE

Directeur Scientifique au C.N.R.S.

Directeur du Laboratoire des Terres Rares du C.N.R.S.

Directeur du Laboratoire de l'Energie Solaire du C.N.R.S.

à Monsieur M. FOËX

Directeur Scientifique au C.N.R.S.

Directeur du Laboratoire des Ultra-Réfractaires
du C.N.R.S.

en très respectueux hommage .

à Monsieur le Professeur R. PÂRIS
Professeur de Chimie Minérale à
la Faculté des Sciences de l'Université
de LYON.

en témoignage de très profonde
gratitude.

à tous ceux qui me sont chers,

à ma petite famille.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de l'Energie Solaire du CNRS.

Nous tenons à exprimer à Monsieur F. TROMBE, Directeur Scientifique au CNRS, Directeur du Laboratoire des Terres Rares et du Laboratoire de L'Energie Solaire du CNRS, et à Monsieur M. FOEX, Directeur Scientifique au CNRS, Directeur du Laboratoire des Ultra-Réfractaires du CNRS, notre profonde et respectueuse gratitude pour l'accueil qu'ils ont bien voulu nous réserver dans leurs Laboratoires et pour la sollicitude bienveillante avec laquelle ils ont constamment guidé nos recherches.

Notre gratitude va également à Monsieur le Professeur R. PÂRIS, Professeur de Chimie Minérale à la Faculté des Sciences de LYON, qui a suivi de très près nos recherches et a bien voulu nous faire l'honneur de présider notre Jury de Thèse.

Ce travail a pu être réalisé grâce à l'appui Scientifique et matériel que la Société d'Etudes Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture a bien voulu nous accorder. Qu'il nous soit permis de remercier collectivement tous ceux qui nous en ont fait bénéficier et plus particulièrement Monsieur G. HULOT, Président Directeur Général de cette Société.

Nous remercions enfin tout le personnel du Laboratoire de l'Energie Solaire et du Laboratoire des Ultra-Réfractaires du CNRS, dont nous avons pu apprécier l'amicale collaboration.

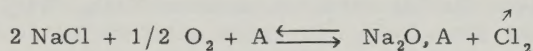
CHAPITRE I

INTRODUCTION

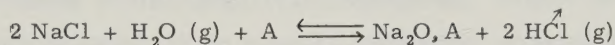
Le but de ce travail est d'étudier l'oxydation par l'oxygène des chlorures alcalins, en présence d'un oxyde à caractère amphotère ou acide, ou d'un mélange d'oxydes, afin d'engager dans une combinaison chimique stable l'oxyde de sodium formé par la réaction d'oxydation et de permettre la formation de chlore.

La réaction doit se dérouler en l'absence de vapeur d'eau, celle-ci entraînant la formation d'acide chlorhydrique.

Nous appellerons accepteur, l'oxyde ou le mélange d'oxydes qui entre en combinaison avec l'oxyde de sodium. Soit A cet accepteur, la réaction s'écrira :



Nous écrirons de même la réaction d'hydrolyse :



Il conviendra de différencier dans cet historique, hydrolyse et oxydation des halogénures alcalins. L'hydrolyse a été étudiée par de très nombreux chercheurs, alors que l'oxydation l'était beaucoup moins, en raison du caractère souvent négatif des résultats.

Historiquement Gay-Lussac et Thénard (1) 1809, sont les premiers à rapporter que le mélange chlorure de sodium-silice réagit à haute température en présence de vapeur d'eau, pour donner du silicate de sodium et de l'acide chlorhydrique. D'après eux, il n'y a pas de réaction en l'absence d'humidité.

W. Gossage décrit dans le brevet anglais n° 2050 (1862) un procédé industriel pour hydrolyser les chlorures de sodium et de potassium par la vapeur d'eau, en présence d'une "substance décomposante" qui contient silice, alumine ou le mélange des deux. Il cite par exemple l'emploi du silex, des granites et des feldspaths. Gossage pratique l'hydrolyse du chlorure de sodium en présence de silex à l'aide de l'appareillage que nous décrivons maintenant:

Un four à charbon est relié à la partie supérieure d'une tour type haut-fourneau revêtue intérieurement de briques réfractaires, par un conduit plat rectangulaire contenant lui-même une cuve remplie de chlorure de sodium.

La tour est garnie de rognons de silex. Ceux-ci sont portés à haute température par percolation des gaz de combustion du four à travers le garnissage ; ces gaz sont auparavant chargés de vapeur d'eau surchauffée injectée à la partie supérieure du four, et par passage de l'ensemble sur le chlorure alcalin il se forme des vapeurs d'halogénure ; les gaz réagissent au contact du silex avec formation de silicate de sodium et d'acide chlorhydrique. Celui-ci est dissout dans le condensat alors que le silicate, fusible, peut être soutiré.

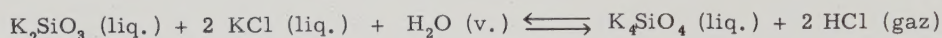
Dans le brevet anglais n° 5406 (1881) J.G. Willians (3) utilise de la silice finement pulvérisée enrobée de charbon bitumineux, qu'il projette dans un courant gazeux surchauffé alimenté également en vapeur d'eau et en chlorure de sodium ; la combustion du carbone fournit l'apport calorifique nécessaire. L'auteur obtient de l'acide chlorhydrique et du silicate de sodium, et traite ce dernier comme Gossage.

F.H. Clews et H.V. Thomson (4) 1922, étudiant la réaction chlorure de sodium-silice en présence de vapeur d'eau, obtiennent de l'acide chlorhydrique et du chlore avec un rendement en

HCl de 19 % à 1000°C, après une réaction qui avait duré 36 heures.

F.H. Clews (5) 1923 effectue un travail semblable pour l'alumine. En présence d'air humide, la fraction volumique de chlore $\text{Cl}_2/\text{HCl} + \text{Cl}_2$ atteint 38 % à 1000°C.

J. Kersten (6) dans le brevet américain 1 533 009 (1925) décrit les divers procédés utilisés à cette date pour hydrolyser les chlorures alcalins : La décomposition d'un mélange chlorure de sodium-silice ne se produit qu'en surface, la vapeur d'eau ne pénétrant pas dans la masse solide, et lorsqu'on opère en phase liquide les résultats sont encore inférieurs. La méthode proposée consiste à traiter un mélange fondu métasilicate-chlorure alcalin, dans les proportions 77 : 75 pour le potassium. On introduit dans le produit fondu de la vapeur surchauffée, pendant une heure. Il se forme l'orthosilicate et le rendement de conversion du chlorure initial atteint 90 %. La réaction s'écrit :



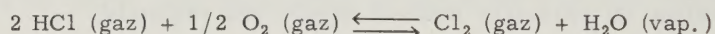
I.I. Kitaigorodski et V.I. Bokunyaeva (9) 1935, utilisent le kaolin comme accepteur et obtiennent des rendements de 43 % à 1000°C.

Henson (10) 1936, indique l'influence catalytique de B_2O_3 et de P_2O_5 .

Parallèlement, l'oxydation des halogénures alcalins a été étudiée:

De La Lande et Prudhomme (20) 1872, observent la formation de chlore et de silicate de sodium dans l'oxygène sec, mais H. Schulze (21) 1880, dans un travail très encyclopédique, montre que les chlorures alcalins sont très faiblement décomposés par l'oxygène en présence de SiO_2 . Il faut recourir à des anhydrides d'acide oxydants, comme MoO_3 , WO_3 , CrO_3 . Avec CrO_3 , Schulze obtient 38 % de décomposition pour NaCl "au rouge vif d'un feu de braises". Gorjeu (22) 1886, confirme les résultats de Schulze et note une très faible réaction avec la silice. Par contre, il est le premier à citer l'influence plus énergique du kaolin, conduisant dans l'air humide à l'obtention d'acide chlorhydrique et de chlore. De Sandeval (23) 1893, fait la même observation.

Cependant tous ces auteurs (sauf De La Lande et Prudhomme) ont opéré en présence d'air humide, et le chlore obtenu a dû se former par l'équilibre de Deacon à partir de l'acide chlorhydrique, suivant la réaction équilibrée :



dont la température d'inversion est de 630°C environ (voir 1e Partie, chapitre V).

L'étude de l'hydrolyse des chlorures alcalins est reprise en 1941 par Iler et Tauch (11), qui étudient la production de silicate de sodium et d'acide chlorhydrique à partir du mélange NaCl - SiO_2 . Ils attribuent les faibles rendements obtenus à une constante d'équilibre défavorable au-dessus de 1000°C. P. Sen, M. Sen Gupta et al. (12) 1947, poursuivant cette étude, montrent que la décomposition du chlorure de sodium seul par la vapeur d'eau est négligeable (0,35 % à 800°C), la silice ne donne guère mieux (2,7 %). Cependant le kaolin permet d'obtenir 7,5 % de rendement de conversion dans les mêmes conditions.

Briner et Roth (13) 1948, étudient les réactions d'hydrolyse des chlorures alcalins en présence de silice, d'alumine ou de métakaolin. Ils mettent en évidence l'influence bénéfique de ce dernier, même par rapport au mélange $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2$ comme le montre le tableau qui suit :

Réaction à 700°C	
Mélange utilisé	Rendement en HCl
NaCl seul	1,6 %
NaCl + Al_2O_3	3,2 %
NaCl + SiO_2	7,0 %
NaCl + $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2$	8,8 %
NaCl + 3 SiO_2	9,9 %
NaCl + 1/3 Al_2O_3 , 2 SiO_2	39,3 %
NaCl + Al_2O_3 , 2 SiO_2 (Métakaolin)	62,0 %

Ils démontrent également que pour la série des alcalins, la facilité des réactions d'hydrolyse

décroît dans le sens $\text{Li} \longrightarrow \text{Na} \longrightarrow \text{K} \longrightarrow \text{Rb} \longrightarrow \text{Cs}$. Nous donnons quelques résultats extraits de leurs travaux, permettent d'apprécier cette décroissance :

T°C	Accepteur : SiO_2			Rendements en HCl
	LiCl	NaCl	KCl	RbCl
500	10,6			
550	57,4	0,9	1,4	
600	86,6	2,3	3,8	0,6
650	93,3	4,4	7,5	2,1
700		7	8,9	9,4
800		15,2	10,8	16,2
850		32,3	13	16,4
900		37,2	14,1	16,5

T°C	Accepteur : Métakaolin			Rendements en HCl
	LiCl	NaCl	KCl	RbCl
600	68,9	21,2	24,4	47,1
700	73,4	61,9	50,5	61,9
750		71,4	66,2	64,7
800		77,6	77,5	65,8

A la même époque, F. Jourdan et G. Beeche (14) 1948, font breveter leurs expériences sur l'hydrolyse des sels alcalins (hydrolyse des sulfates, nitrates, chlorures alcalins). Ils préparent par exemple des granules de chlorure de sodium mélangés avec de l'oxyde ferrique ; ceux-ci sont chauffés sous vide en présence de vapeur d'eau. Il se forme de l'acide chlorhydrique et du ferri-fer de sodium. Les granules sont lessivés, séchés et imprégnés à nouveau de chlorure alcalin, tandis que la lessive sodique et l'acide chlorhydrique sont récupérés.

Nous trouvons enfin des travaux plus récents. De Keyser et Degueldre (15) 1954, réalisent une étude assez complète de l'action de NaCl et de KCl sur le kaolin en présence de vapeur d'eau, s'intéressant surtout au côté cristallographique du travail. C. Gelacic (16) 1959, 1961, 1964, utilise ces réactions d'hydrolyse comme méthode de dosage du kaolin.

O.I. Martinova et Y.U. Samoilov (17, 18) 1957, faisant réagir du chlorure de sodium avec de la vapeur surchauffée (600°C, 10 à 140 Atm.) observent la formation d'un film de soude sur les cristaux et un dégagement d'acide chlorhydrique.

Bien que parallèlement l'oxydation des halogénures alcalins ait été très certainement étudiée, on ne trouve plus depuis De Sandeval (23) 1893, de publications sur ce sujet. De récents travaux reprennent cependant ces études, mais en les axant sur d'autres problèmes.

Riokichi Tsuchya (24) 1953, étudie la thermodynamique de l'oxydation d'un mélange fondu NaCl - MgCl_2 . Il montre que l'oxydation devient plus difficile lorsque le rapport $\frac{\text{NaCl}}{\text{MgCl}_2}$ croît, et que l'on remplace NaCl par KCl.

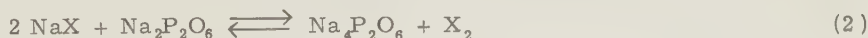
Mme Remzsye Salih Hisar (25) 1952, 1955, 1956, montre l'influence bénéfique du métaphosphate de sodium ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6$) sur l'oxydation des halogénures alcalins. L'auteur traite un mélange équimoléculaire de métaphosphate et d'halogénure de sodium en présence d'oxygène.

La réaction s'écrit :



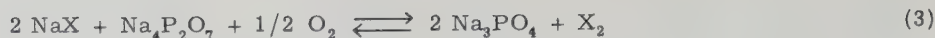
X = F, Cl, Br, I. (formation de pyrophosphate de sodium)

Elle peut également se produire sans oxygène, suivant l'équation :



(formation d'hypophosphate de sodium)

Enfin, si la température est suffisante, le pyrophosphate peut réagir sur l'halogénure non entré en réaction, et il se forme le phosphate trisodique :



Les réactions (1), (2), et (3) sont qualitativement vérifiées pour les quatre halogénures.

Les rendements obtenus en halogène sont les suivants :

T°C	NaF	NaCl	NaBr	NaI
500	37 %	8 %	8 %	65 %
700	84 %	61 %	56 %	90 %
800	(100 %)	68 %	77 %	92 %

La vitesse de décomposition varie avec chaque halogénure et croît avec la température. La réaction s'applique aux halogénures alcalins et alcalinoterreux. La présence de vapeur d'eau catalyse l'oxydation des bromures et iodures ; enfin, les rendements changent sous l'influence de divers facteurs. Ils dépendent entre autres de la nature et de la forme du creuset, ainsi que de l'épaisseur de la couche de mélange.

A. Zazubín et B.N. Lebedev (26) 1956, utilisent le soufre ou la pyrite comme catalyseurs ; ils obtiennent :

20 % d'oxydation à 1000°C en 1 h avec un mélange NaCl - Pyrite à 80 % NaCl.
6,1 % d'oxydation à 1000°C en 1 h avec un mélange NaCl - Soufre à 90 % NaCl.
0,7 % d'oxydation à 1000°C en 1 h avec NaCl seul.

Enfin Henri Guegen (27) 1959, oxyde des solutions aqueuses de chlorure de potassium, saturées d'oxygène, par l'action des ultrasons.

En définitive, si de nombreux auteurs ont étudié les réactions d'hydrolyse des chlorures alcalins, et mis en évidence l'action tout à fait remarquable du kaolin, aucune publication, à notre connaissance, ne rend compte de l'utilisation du métakaolin comme accepteur dans une réaction d'oxydation. Notons que parallèlement la réaction d'hydrolyse était connue depuis la plus haute antiquité, puisqu'elle est à rapprocher du procédé d'émaillage au chlorure de sodium des grès et poteries. Lorsque la céramique est cuite, les fours sont ouverts, et l'on projette des pelletées de NaCl sur les pièces à émailler, incandescentes. La réaction s'effectue entre le chlorure alcalin gazeux, le kaolin constituant la poterie, l'atmosphère et la vapeur d'eau. Il se forme en surface un verre silico-alumineux, et il se dégage des vapeurs de chlore et d'acide chlorhydrique.

Nous traiterons donc dans notre thèse de l'oxydation des chlorures alcalins, et plus particulièrement du chlorure de sodium, en présence de kaolinite déshydratée et d'oxygène ; parallèlement, nous ferons des essais avec l'alumine et la silice ou le mélange des deux, et nous comparerons leur pouvoir accepteur.

Dans la première partie, nous allons étudier ces réactions par la thermodynamique chimique, et dans la deuxième partie, nous décrirons les expériences effectuées et les résultats obtenus.

Nous essaierons alors de tirer une conclusion de notre étude.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

- (1) GAY LUSSAC et THENARD - Arcueil Mem. Phys. 8, 339 (1809)
- (2) W. GOSSAGE - British Patent 2050 (1862)
- (3) J.G. WILLIAMS - British Patent 5406 (1881)
- (4) F.H. CLEWS et H.V. THOMSON - J. of the Chem. Soc. 121, 1442 (1922)
- (5) F.H. CLEWS - J. of the Chem. Soc. 127, 735 (1923)
- (6) J. KERSTEN - U.S. Patent 1 533 009 (1925)

- (7) BERL et STAUDINGER - Zeit.fur.Angew.Chem, 43, 1006 (1930)
- (8) CHIRKOV - J. Chem. Ind. Moscow 13, 469,74 (1936)
- (9) I.I. KITAIGORODSKI et V.I. BOKUNYAEVA - J. of Appl. Chem. SSSR, 8, 230,37 (1935)
- (10) HENSON - Chem. Trade Journal Aug. 7, p ; 102 (1936)
- (11) ILER et TAUCH - Am. Inst. of Chem. Engineers 1941 T. 37-853.
- (12) P. SEN, M.L. SEN GUPTA, H.N. DAS GUPTA - Indian Soap J. 13, 1947-48
- (13) E. BRINER et P. ROTH - Helv. Chem. Acta 31, 1352-60 (1948)
- (14) F. JOURDAN et G. BEECHE - U.S. Patent 2 446 595 (Aug. 10-1948)
- (15) W.L. DE KEYSER et L. DEGUELDRE - C.R. 27e Congrès Ind. Chim. Belge. 20, Spec n°145-9 (1955)
- (16) C. GELACIC - Bull. Soc. Fr. Ceram. 43, 45-55 (1959)
 ibid Bull. Soc. Fr. Ceram. 51, 8-19 (1961)
 ibid Bull. Soc. Fr. Ceram. 64, 50-56 (1964)
- (17) O.I. MARTINOVA et Y.U. SAMOILOV - Zhur. Néorg. Khim. 2, 2829-33 (1957)
- (18) Y.U. SAMOILOV - Zhur. Khim. 1956, Abstr. n° 59 049, Energer Inst 1953,151-7
- (19) M.A. STYRIKOWITCH - Thermodynam I - Stroenie Rastvokav-Akad Nauk SSSR. otdel Khim. Nauk. - Khim. Fak. Moscow Gosudarst Univ. Trudy. Soveshchanya MOSCOU 1958, 158-66 (publ. 1959)
- (20) DE LA LANDE et PRUDHOMME - Bull. Soc. Chim. 18, 290 (1872)
- (21) H. SCHULZE - J. Pr. Chem. 21, 2, 407-43 (1880)
- (22) GORJEU - C.R. 102, 1164 (1886)
- (23) DE SANDEVAL - C.R. 116, 641 (1893)
- (24) RIOKICHI TSUCHYA - Sci. Repts. Tohoku. Univ. 2, 35-41 (1953)
 ibid Sci. Repts. Kazanawa Univ. 37, n° 1,-96 (1953)
- (25) REMZSYE SALIH HISAR - Bull. Soc. Chim. France 1952, 308
 ibid Bull. Soc. Chim. France 1955, 916-18
 ibid Bull. Tech. Univ. Istamboul 9, 1-9 (1956)
- (26) A.I. ZAZUBIN et B.N. LEBEDEV - Isvest. Akad. Nauk. Kasakh. SSSR Ser. Gordono. Dela. Mat. Stroitel i Materialov. 1956 n° 9 80,93.
- (27) H. GUEGUEN - Bull. Soc. Chim. France 1959, 1254-8

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DES RÉACTIONS D'OXYDATION DES CHLORURES ALCALINS

Remarque sur les notations thermodynamiques utilisées.

Nous ne reviendrons pas ici sur les notions théoriques de thermodynamique chimique, appliquées dans cette étude.

On a utilisé surtout dans ces calculs les tables de M. Mauras, (29) - la note ANL - 5750 d'Alvin Glassner, (36), et l'ouvrage de R. Stull et G. Sinke (41).

Mauras définit à partir de l'énergie libre propre d'un composé AmBn, G_T° (AmBn), un "facteur composant d'équilibre", f_T° obtenu par la relation :

$$f_T^\circ (\text{AmBn}) = - \frac{G_T^\circ (\text{AmBn})}{4,575 \ T}$$

(l'énergie libre propre étant obtenue elle-même à partir de l'énergie libre de formation par la relation générale :

$$\Delta G_T^\circ (\text{AmBn}) = \Delta G_T^\circ (\text{AmBn}) - (m G_T^\circ (A) + n G_T^\circ (B))$$

A et B étant pris dans leur état standard)

Alvin Glassner donne une série de coefficients a, b, c, d, A, B, pour les oxydes, et halogénures d'un grand nombre de métaux, qui reportés dans la formule générale :

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ - \Delta H_{298}^\circ = & - 2,303 \ a \ T \log T - 1/2 \ b \ 10^{-3} \ T^2 - 1/6 \ c \ 10^{-6} \ T^3 \\ & - 1/2 \ d \ 10^{+5} \ T^{-1} - T(B - a) + A. \end{aligned}$$

permettent d'obtenir l'énergie libre de formation d'un composé.

Enfin, R. Stull et G. Sinke donnent directement la fonction statistique :

$$\psi(T) = \frac{-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)}{T}$$

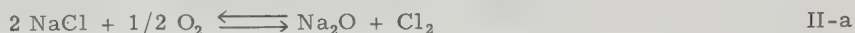
à partir de laquelle on obtient facilement l'énergie libre propre d'un élément.

CHAPITRE II

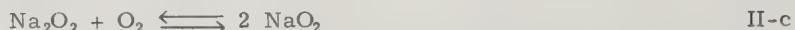
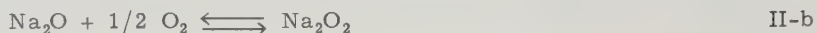
ÉQUILIBRE D'OXYDATION DU CHLORURE DE SODIUM PAR L'OXYGÈNE

II.1 - DEFINITION ET CALCUL DES DONNEES NECESSAIRES.

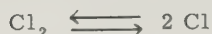
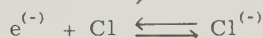
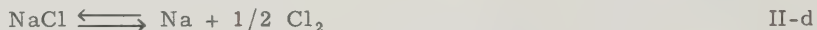
Nous nous proposons d'étudier l'équilibre :



à cet équilibre, nous devons en toute rigueur ajouter les suivants :



à haute température enfin, nous tiendrons compte si possible de la dissociation des produits et réactifs en présence.



Nous allons tout d'abord définir les données thermodynamiques dont nous nous servirons dans ce calcul.

II.1.1 - Chlorure de sodium.

Dans les calculs à moyenne température, nous utilisons les données de L. Brewer et al (28).

Dans les chapitres II et III, nous effectuons les calculs à partir des facteurs composants de Mauras, déterminés à partir des références 30, 31, 32, 34.

Dans une étude thermodynamique plus complète, effectuée à partir des données de A. Glassner (36), la fonction "énergie libre" du chlorure de sodium sera déterminée à partir des données 28, 30, 38.

Enfin, pour les calculs de la stabilité moléculaire à haute température, nous utiliserons les données de A. Glassner, ainsi que les références 39, 40, 51.

II.1.2 - Oxygène et chlore.

Glassner et Brewer donnent les ΔG_f du chlorure de sodium, mais les f_T° de Mauras correspondant à des énergies libres propres, il faut tenir compte de la fonction f_T° des éléments.

Mauras l'obtient pour l'oxygène et le chlore à partir des références qu'il utilise pour NaCl. Dans le calcul effectué pour le métakaolin, chapitre III, nous utiliserons des données plus récentes, reçues depuis ; celles de R. Stull et G. Sinke (41).

II.1.3 - Oxyde de sodium Na_2O .

La détermination de l'énergie libre de l'oxyde de sodium est un travail particulièrement difficile en raison de la réactivité du produit, et de nombreux auteurs se sont penchés sur cette question.

Nous avons retenu quatre déterminations de l'énergie libre de formation de ce composé.

H. Mauras. Ses données ne dépassent pas 1000°K (Na_2O fond à 1193°K), et elles sont obtenues à partir de (33), (34), (35).

H.P. Tripp et B.W. King (42) : données jusqu'à 1300°K.

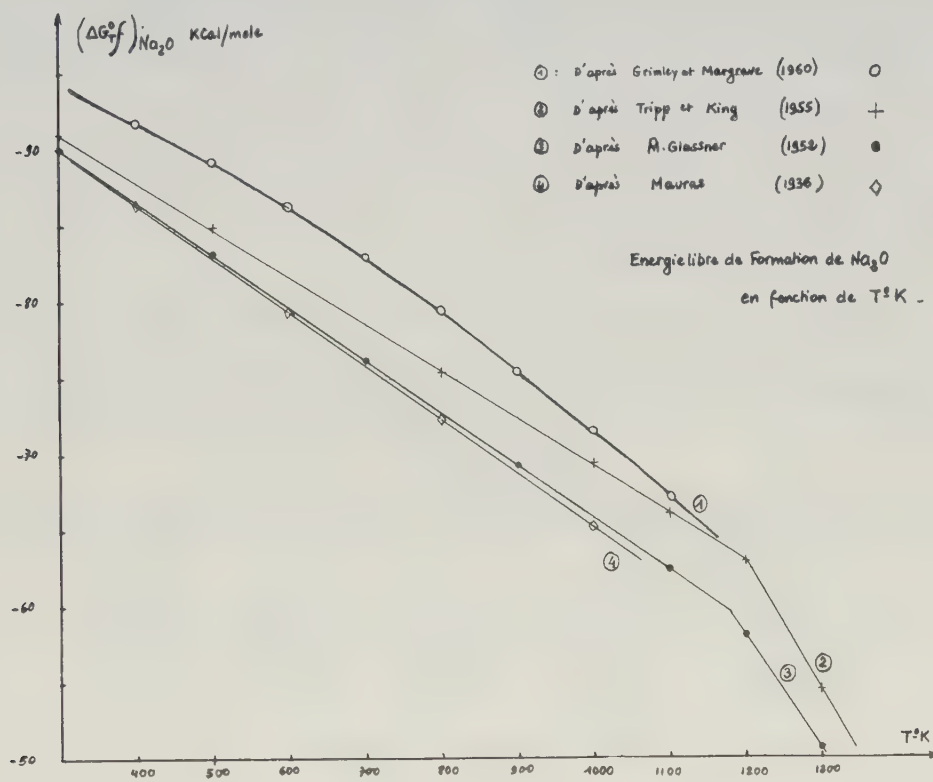
Grimley et Margrave (43) : travail expérimental récent (1960). Enfin A. Glassner (36) qui extrapolé le calcul de la fonction ΔG_T° à 2500°K.

Nous donnons ci-après un tableau résumant les déterminations de ces différents auteurs.

TABLEAU II-A
(ΔG_T° est exprimé en K cal/mole.)

T	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
H. Mauras	-86,457		-79,449		-72,487		-65,621			
Tripp et King		-85			-75,5		-69,5	-66	-63	-54,5
Margrave	-91,884	-89,345	-86,410	-83,139	-79,552	-75,694	-71,570	-67,200		
A. Glassner	-86,172	-83,202		-76,206		-69,291		-62,484	-58,184	-50,618

avec ΔG_{298}° (Tripp et King) = -91 et (ΔG_{298}°) Glassner = -89,912.



Graphique n° 1

Remarque :

On obtient $(\Delta G_T^\circ)_{Na_2O}$ à partir des données de Mauras, par le calcul de l'expression suivante :

$$(\Delta G_T^\circ)_{Na_2O} = -4,57 T (f_T^\circ Na_2O - 2 f_T^\circ Na - 1/2 f_T^\circ O_2)$$

Les valeurs ainsi définies sont représentées sur le graphique 1. On voit que A. Glassner et H. Mauras ont utilisé pratiquement les mêmes données.

II.2 - ETUDE DE L'EQUILIBRE A MOYENNE TEMPERATURE.



II-e

II.2.1 - Données sélectionnées.

On utilise des énergies libres de formation, donc :

$$\Delta G_T^\circ = 2 (\Delta G_T^\circ)_{\text{Na}_2\text{O}} - 4 (\Delta G_T^\circ)_{\text{NaCl}}.$$

le calcul est effectué sur le tableau II-B ci-dessous.

TABLEAU II-B
Données sélectionnées.

ΔG_T° \ T°K	298	400	500	700	800	1000	1100
$2 \Delta G_T^\circ (\text{Na}_2\text{O})$	-187,5	-183,77	-178,7	-166,28	-159,10	-143,44	-134,40
$4 \Delta G_T^\circ (\text{NaCl})$	-367,44	-358,40	-349,40	-332,40	-323,20	-305,20	-296,40
ΔG_T°	-179,94	-174,63	-170,70	-166,12	-164,10	-162,06	-162
$\log_{10} K_p^\circ$	-132,1	-95,93	-74,70	-51,93	-44,88	-35,46	-32,22

$\Delta G_T^\circ \text{Na}_2\text{O}$ est obtenu à partir des travaux de Margrave (43)

$\Delta G_T^\circ \text{NaCl}$ à partir de la réf. 28.

II.2.2 - Données de Mauras. - nb.

On utilise des facteurs composants d'équilibre, donc :

$$\log K_p^\circ = - \frac{\Delta G_T^\circ}{4,57 T} = 2 f_T^\circ \text{Cl}_2 + 2 f_T^\circ \text{Na}_2\text{O} - 4 f_T^\circ \text{NaCl} - f_T^\circ \text{O}_2$$

les calculs sont réalisés dans le tableau II-C qui suit, et les résultats sont représentés sur le graphique n° 2.

TABLEAU II-C

f_T° \ T°K	400	600	800	1000
$2 f_T^\circ \text{Na}_2\text{O}$	116,346	81,500	64,732	55,106
$2 f_T^\circ \text{Cl}_2$	23,378	23,980	24,604	25,168
$4 f_T^\circ \text{NaCl}$	230,180	160,348	126,420	106,648
$f_T^\circ \text{O}_2$	10,748	11,003	11,271	11,521
$\log_{10} K_p^\circ$	-101,1	-65,87	-48,35	-37,89

II.2.3 - Données d'Alvin Glassner.

Nous les expliciterons dans la 3e partie de ce chapitre. En effet, les résultats basse température du calcul sont peu différents de ceux de Mauras.

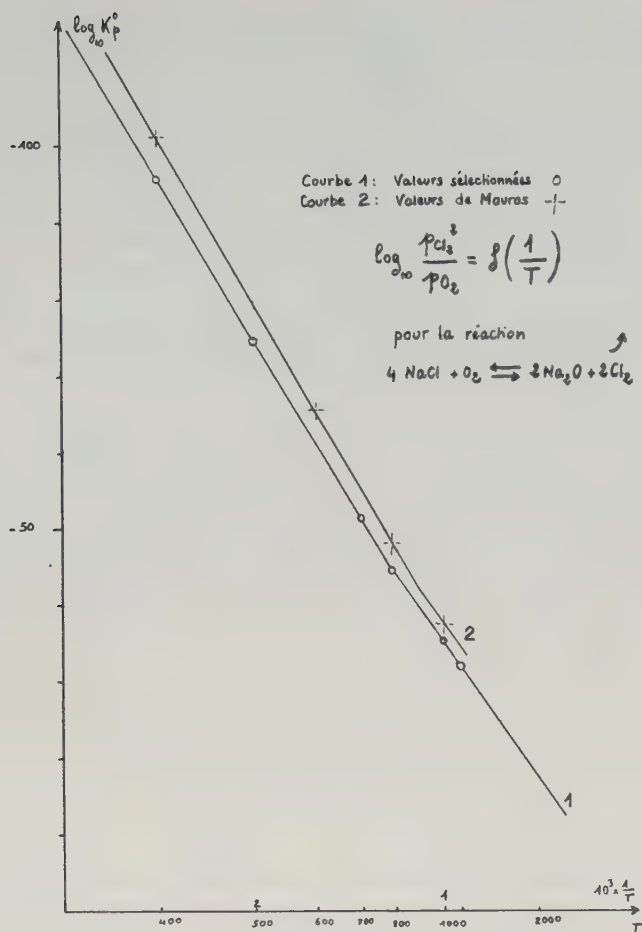
II.2.4 - Conclusion de l'étude à moyenne température de l'oxydation du chlorure de sodium. (298 à 1100°K)

La réaction ne se fait pas dans ce domaine de températures ; en effet, à 1000°K :

$$K_{p(\text{Mauras})}^\circ = 0,78 \times 10^{-38} \quad K_{p(\text{Margrave})}^\circ = 0,29 \times 10^{-36}$$

la pression de chlore à l'équilibre serait alors théoriquement de 10^{-19} atm !

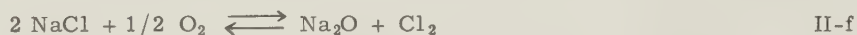
Les courbes $\log K_p^\circ = f\left(\frac{1}{T}\right)$ sont tracées sur le graphique n° 2.



Graphique n° 2

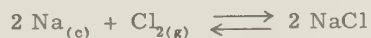
II.3 - ETUDE DE L'EQUILIBRE CHLORURE DE SODIUM - OXYGENE A HAUTE TEMPERATURE - (JUSQU'A 2000°K).

Cette étude est faite à partir des données d'Alvin Glassner. Celles-ci étant particulièrement nombreuses, elles nous permettent d'étudier l'équilibre défini par les trois équations indépendantes ci-dessous.



et par conséquent, de tenir compte de la formation des trois oxydes de sodium. Comme A. Glassner donne les énergies libres de formation en fonction de la température pour chacun de ces composés, on peut calculer à partir de ces ΔG_T^0 , le logarithme de la constante d'équilibre à pression constante K_p^0 , pour les réactions de formation de ces composés, à partir d'éléments pris dans leur état standard.

Ainsi, pour NaCl :



$$\Delta G_T^0 = 2 \Delta G_T^0 NaCl$$

$$\log K_p^0 = - \frac{2 \Delta G_T^0 NaCl}{4,57 T}$$

avec :

$$K_p^o = \frac{p_{NaCl}^2}{p_{Na}^2 p_{Cl_2}}$$

à partir de ces logarithmes, on peut calculer les équilibres II-f, g et h, à l'aide des formules.

$$\log (K_p^o)_f = \log (K_p^o)_{Na_2O} - 2 \log (K_p^o)_{NaCl} \quad (II-f)$$

$$\log (K_p^o)_g = 2 \log (K_p^o)_{NaO_2} - \log (K_p^o)_{Na_2O} \quad (II-g)$$

$$\log (K_p^o)_h = \log (K_p^o)_{Na_2O_2} - 2 \log (K_p^o)_{NaO_2} \quad (II-h)$$

II.3.1 - Calcul de l'énergie libre de formation de l'oxyde de sodium Na_2O .

On effectue ce calcul à partir des fonctions thermodynamiques suivantes.

298 - 371°K.

$$\Delta G_T^o = - 0,576 T \log T + 0,615 \times 10^{-3} T^2 + 0,2 \times 10^{-6} T^3 - \frac{45\,000}{T} + 32,5 T - 99\,665$$

371 - 1187°K.

$$\Delta G_T^o = + 14,601 T \log T - 7,21 \times 10^{-3} T^2 + 0,85 \times 10^{-6} T^3 - \frac{45\,000}{T} - 4,3 T - 98\,969$$

1187 - 1600°K.

$$\Delta G_T^o = + 18,194 T \log T + 0,05 \times 10^{-3} T^2 - \frac{45\,000}{T} + 131,6 T - 148\,190$$

1600 - 2500°K.

$$\Delta G_T^o = - 2,073 T \log T + 0,05 \times 10^{-3} T^2 - \frac{45\,000}{T} + 54,8 T - 107\,988$$

avec

$$\Delta G_{298}^o = - 89,9 \text{ K cal/mole}$$

et

$$\Delta H_{298}^o = - 99,4 \text{ K cal/mole.}$$

Na_2O est solide jusqu'à 1193°K, liquide jusqu'à 1600°K environ, gazeux au-dessus.

Les résultats du calcul sont donnés dans le tableau II-D ci-après.

TABLEAU II-D

T	300	350	400	500	700	900
$\Delta G_T^o Na_2O$	-89,912	-87,685	-86,712	-83,202	-76,206	-69,291
$\log K_p^o$	65,58	54,93	47,43	36,412	23,82	16,847
T	1100	1200	1300	1400	1600	1800
$\Delta G_T^o Na_2O$	-62,484	-58,183	-50,618	-44,018	-30,80	-21,357
$\log K_p^o$	12,43	10,60	8,52	6,88	4,212	2,596
T	2000	2500	(3000)	(3500)	(4000)	
$\Delta G_T^o Na_2O$	-11,896	+11,7	+35,223	+58,65	+82,13	
$\log K_p^o$	1,301	- 1,024	(-2,569)	(-3,667)	(-4,493)	

On voit que la décomposition de l'oxyde de sodium en ses éléments devient pratiquement totale au-dessus de 2250°K. Nous reviendrons plus loin sur cette très importante propriété.

II.3.2 - Energie libre du peroxyde de sodium Na₂O₂.

L'étude de la fonction énergie libre n'a été faite par A. Glassner que jusqu'à 919°K. Les fonctions thermodynamiques s'écrivent :

298 à 371°K.

$$\Delta G_T^0 = - 120\,133 - 1,38\, T \log T + 1,5 \times 10^{-3} T^2 + 0,2 \times 10^{-6} T^3 - \frac{95\,000}{T} + 53,1\, T$$

371 à 919°K.

$$\Delta G_T^0 = - 119\,937 + 13,81\, T \log T - 6,35 \times 10^{-3} T^2 + 0,9 \times 10^{-6} T^3 - \frac{95\,000}{T} + 16,4\, T$$

T	300	350	400	500	700	900
$\Delta G_T^0 \text{ Na}_2\text{O}_2$	-105,38	-102,837	-100,21	-94,76	-83,89	-73,06
$\log K_p^0$	76,86	64,29	54,82	41,47	26,22	17,76

d'après ces valeurs, Na₂O₂ serait plus stable thermiquement que Na₂O.

Nous donnons ici également les valeurs de (ΔG_T^0) Na₂O₂, correspondant à un travail expérimental de M.S. Chandrasekharai, R.J. Grimley et J.L. Margrave (44) 1960.

T	298	400	500	600	700	800	869
(ΔG_T^0) Na ₂ O ₂	-113,85	-111,22	-108,05	-104,36	-100,25	-95,69	-92,297

elles sont encore plus optimistes quant à la stabilité thermique de Na₂O₂ par rapport à Na₂O.

Les deux courbes $\Delta G_T^0 = f(T)$ sont tracées sur le graphique n° 3.

II.3.3 - Energie libre du superoxyde de sodium NaO₂

Une seule source de données : Alvin Glassner, qui a calculé les fonctions thermodynamiques de NaO₂ jusqu'à 2500°K.

298 à 371°K.

$$\Delta G_T^0 = - 62\,047 - 5,3\, T \log T - 0,05 \times 10^{-3} T^2 + 10^{-7} T^3 - \frac{95\,000}{T} + 47,8\, T$$

371 à 825°K.

$$\Delta G_T^0 = - 61\,959 + 2,303\, T \log T - 4,95 \times 10^{-3} T^2 + 0,42 \times 10^{-6} T^3 - \frac{95\,000}{T} + 29,4\, T$$

825 à 1187°K.

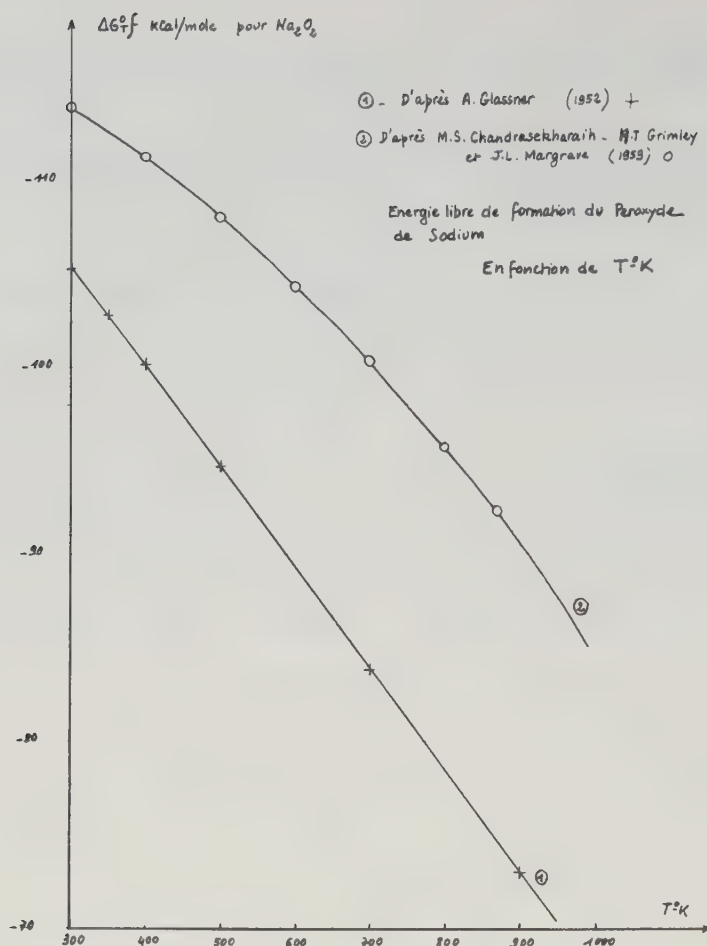
$$\Delta G_T^0 = - 63\,656 - 13,357\, T \log T - 2,15 \times 10^{-3} T^2 + 0,41 \times 10^{-6} T^3 - \frac{95\,000}{T} + 71,4\, T$$

1187 à 1300°K.

$$\Delta G_T^0 = - 86\,470 - 22,57\, T \log T + 0,15 \times 10^{-3} T^2 - \frac{95\,000}{T} + 120,1\, T$$

1300 à 2500°K.

$$\Delta G_T^0 = - 48\,130 - 4,145\, T \log T + 0,15 \times 10^{-3} T^2 - \frac{95\,000}{T} + 33,2\, T$$



Graphique n° 3

TABLEAU II-G

T		300	350	400	500	700	800
$2 \Delta G^\circ_T \text{NaO}_2$		-103,92	-100,62	-97,6	-91,04	-78,42	-72,32
$2 \log K_p^\circ$		75,80	62,91	53,39	39,84	24,51	19,78
T		900	1000	1100	1200	1300	1400
$2 \Delta G^\circ_T \text{NaO}_2$		-65,9	-61,30	-56,86	-51,22	-43,06	-39,36
$2 \log K_p^\circ$		16,02	13,41	11,31	9,34	7,26	6,15
T	1600	1800	2000	2500	3000	3500	4000
$2 \Delta G^\circ_T \text{NaO}_2$	-31,86	-24,44	-17,084	+1,116	(+19,104)	(+36,62)	(+54,64)
$2 \log K_p^\circ$	4,36	2,97	1,87	-0,1	-1,39	-2,29	-2,99

Comme Na_2O_2 , NaO_2 paraît (thermodynamiquement) plus stable que Na_2O , et ne se décomposerait totalement en ses éléments que vers 2200°C environ.

II.3.4 - Équilibre entre les trois oxydes de sodium et leurs produits de décomposition.

Nous sommes maintenant en mesure d'étudier à partir des données d'A. Glassner, l'équilibre thermodynamique existant entre les trois oxydes du sodium, et les produits de décomposition de l'un d'eux.

Il s'agit tout d'abord des réactions entre oxydes.

$$\text{Na}_2\text{O} + 3/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NaO}_2 - \log (K_p^0)_i = 2 \log K_{p_{\text{NaO}_2}} - \log K_{p_{\text{Na}_2\text{O}}} - K_{p(1)}^0 = \frac{p_{\text{NaO}_2}^2}{p_{\text{Na}_2\text{O}} p_{\text{O}_2}^{3/2}} \quad \text{II-i}$$

$$2 \text{NaO}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 - \log (K_p^0)_j = \log K_{p_{\text{Na}_2\text{O}_2}} - 2 \log K_{p_{\text{NaO}_2}} ; - K_{p(j)}^0 = \frac{p_{\text{Na}_2\text{O}_2} \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NaO}_2}^2} \quad \text{II-j}$$

et de la réaction somme :

$$\text{Na}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O}_2 - \log (K_p^0)_k = \log K_{p(1)}^0 + \log K_{p(j)}^0 ; - K_{p(k)}^0 = \frac{p_{\text{Na}_2\text{O}_2}}{p_{\text{Na}_2\text{O}} p_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad \text{II-k}$$

Mais il faut également tenir compte du pouvoir réducteur du sodium par rapport à ses superoxydes, réactions qui peuvent se produire entre 2000 et 2500°K, alors que Na₂O est décomposé totalement en sodium et oxygène, et que les superoxydes ne le sont *théoriquement* pas encore ; ces réactions s'écrivent :

$$\text{NaO}_2 + 3 \text{Na} \rightleftharpoons 2 \text{Na}_2\text{O} - \log K_{p(1)}^0 = 2 \log K_{p(\text{Na}_2\text{O})}^0 - \log K_{p(\text{NaO}_2)}^0 - K_{p(1)} = \frac{p_{\text{Na}_2\text{O}}^2}{p_{\text{NaO}_2} p_{\text{Na}}^3} \quad \text{II-l}$$

$$\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{Na} \rightleftharpoons 2 \text{Na}_2\text{O} - \log K_{p(m)}^0 = 2 \log K_{p(\text{Na}_2\text{O})}^0 - \log K_{p(\text{Na}_2\text{O}_2)}^0 - K_{p(m)} = \frac{p_{\text{Na}_2\text{O}}^2}{p_{\text{Na}_2\text{O}_2} p_{\text{Na}}^2} \quad \text{II-m}$$

On calcule dans le tableau II-G ci-après, le logarithme des constantes de pression des réactions II-i, j, k, l, m.

TABLEAU II-G

		a	b	c	c - b	a - c	a - b	d	d - $\frac{c}{2}$	d - a
$10^{-3} \times \frac{1}{T}$	T	$\log K_p^0$ Na ₂ O ₂	$\log K_p^0$ Na ₂ O	$\log K_p^0$ 2 NaO ₂	réac- tion (i)	réac- tion (j)	réac- tion (k)	$\log K_p^0$ 2 Na ₂ O	réac- tion (l)	réac- tion (m)
	300	76,86	65,58	75,80	10,22	1,06	11,28	131,16	93,26	54,30
	350	64,29	54,93	62,91	7,98	1,38	9,36	109,86	78,40	45,57
2,5	400	54,82	47,43	53,39	5,96	1,43	7,39	94,86	68,17	40,04
2	500	41,47	36,41	39,84	3,43	1,63	5,06	72,82	53,60	31,35
1,43	700	26,22	23,82	24,51	0,69	1,71	2,40	47,64	35,39	21,42
1,111	900	17,76	16,85	16,02	- 0,83	1,74	0,91	33,70	25,69	15,93
1	1000		14,35	13,41	- 0,94			28,70	22,00	
0,909	1100		12,43	11,31	- 1,12			24,86	19,2	
0,833	1200		10,60	9,34	- 1,26			21,20	16,53	
0,769	1300		8,52	7,26	- 1,26			17,04	13,41	
0,714	1400		6,88	6,15	- 0,73			13,76	10,69	
0,625	1600		4,212	4,36	+ 0,15			8,424	6,24	
0,555	1800		2,596	2,97	+ 0,38			5,2	3,7	
0,50	2000		1,301	1,87	+ 0,57			2,602	1,67	

Il ressort de ces calculs que :

a) la réaction de réduction des oxydes supérieurs en Na₂O par le sodium, se fait toujours avec de bons rendements⁽¹⁾ à 2000°K $\log K_{p(1)}^0 = 1,67$, donc $K_p^0 = 47$ environ -

(1) Cette méthode est d'ailleurs utilisée pour préparer Na₂O à partir d'un oxyde supérieur vers 500°C. On distille ensuite l'excès de sodium (P.W. Gilles et J.L. Margrave, réf. 45).

70 % de NaO_2 est réduit en Na_2O

b) il existe à haute température un équilibre entre les trois oxydes du sodium. NaO_2 paraît thermodynamiquement la forme la plus stable, mais comme vers 2000°K l'oxyde de sodium est totalement dissocié, le sodium gazeux réduit NaO_2 en Na_2O , et la seule forme stable de 2000 à 2250°K est Na_2O .

Les formes oxydées stables, en fonction de la température sont notées sur le graphique n° 4.

II.3.5 - Energie libre de formation du chlorure de sodium.

Les facteurs thermodynamiques du chlorure de sodium s'écrivent :

298 à 371°K.

$$\Delta G_T^\circ = - 98\,488 - 2,615\, T \log T - 0,255 \times 10^{-3} T^2 + 0,1 \times 10^{-6} T^3 - \frac{15\,000}{T} + 27,91\, T$$

371 à 1073°K.

$$\Delta G_T^\circ = - 98\,400 + 5,412\, T \log T - 4,17 \times 10^{-3} T^2 + 0,4 \times 10^{-6} T^3 - \frac{15\,000}{T} + 9,5\, T$$

1073 à 1187°K.

$$\Delta G_T^\circ = - 94\,322 - 6,218\, T \log T - 2,2 \times 10^{-3} T^2 + 0,4 \times 10^{-6} T^3 - \frac{15\,000}{T} + 38,6\, T$$

1187 à 1738°K.

$$\Delta G_T^\circ = - 120\,640 - 15,430\, T \log T + 0,05 \times 10^{-3} T^2 - \frac{15\,000}{T} + 87,3\, T$$

1738 à 2500°K.

$$\Delta G_T^\circ = - 67\,570 + 0,944\, T \log T + 0,05 \times 10^{-3} T^2 - \frac{15\,000}{T} + 4\, T$$

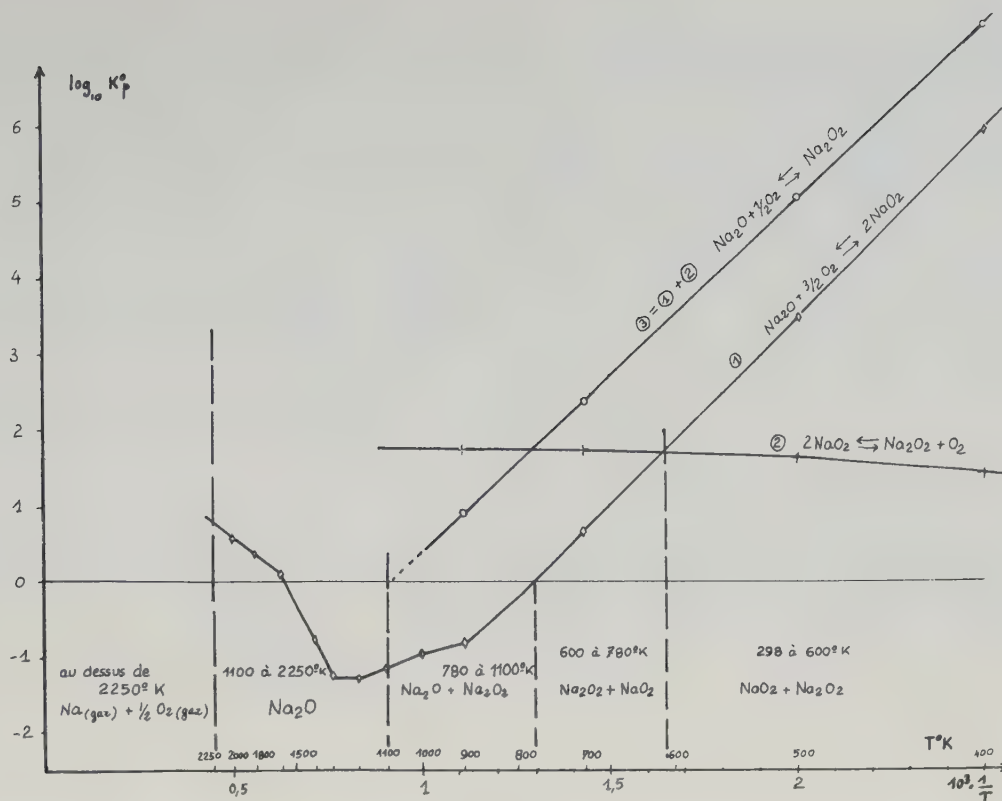
Les valeurs de ΔG_T° calculées en fonction de la température sont donnés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU II-H

T		300	350	400	500	700	800
$2\, \Delta G_T^\circ \text{ NaCl}$		-183,58	-181,44	-179,3	-174,72	-165,8	-157,12
$2\, \log K_p^\circ \text{ NaCl}$		133,9	113,43	98,1	76,46	51,83	38,2
T		1000	1100	1200	1400	1600	1700
$2\, \Delta G_T^\circ \text{ NaCl}$		-152,9	-149,52	-145,66	-132,584	-119,88	-113,6
$2\, \log K_p^\circ \text{ NaCl}$		33,46	29,74	26,56	20,72	16,39	14,62
T		1800	2000	2200	2500	(3000)	(4000)
$2\, \Delta G_T^\circ \text{ NaCl}$	-109,36	-106,29	-102,32	-98,44	-90,56	-82,60	-74,30
$2\, \log K_p^\circ \text{ NaCl}$	13,29	11,62	10,29	8,61	(6,60)	(5,16)	(4,06)

On constate que thermodynamiquement NaCl a une stabilité thermique plus grande que Na_2O , et ce résultat théorique très important sera exploité dans le paragraphe suivant.

Nous considérerons que le calcul effectué ci-dessous jusqu'à 2500°K est en première approximation valable, bien qu'il ne tienne pas compte de la polymérisation du chlorure de sodium en phase vapeur.



Graphique n° 4

Cette polymérisation est d'ailleurs le fait d'une zone thermique assez étroite, et la concentration en dimères et trimères n'excède pas 25 % (réf. 46 et 47).

Nous pouvons donc la négliger ici.

II.3.6 - Etude de l'équilibre chlorure de sodium oxygène jusqu'à 2500°K.

L'équilibre est représenté par les trois équations indépendantes f, g, h, définies page 17.

Comme les données pour Na_2O_2 ne vont que jusqu'à 900°K et que l'étude précédente montre que cet oxyde est au moins aussi stable que NaO_2 , nous pouvons négliger $\log K_{p(g)}^0$ et $\log K_{p(h)}^0$ vis à vis de $\log K_{p(f)}^0$ et prendre :

$$\log K_p^0 = \frac{P_{\text{Na}_2\text{O}} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{NaCl}}^2 P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

avec $\log K_p^0 = -\log K_{p(\text{Na}_2\text{O})}^0 + 2 \log K_{p(\text{NaCl})}^0$.

Les calculs sont reportés dans le tableau II-I qui suit .

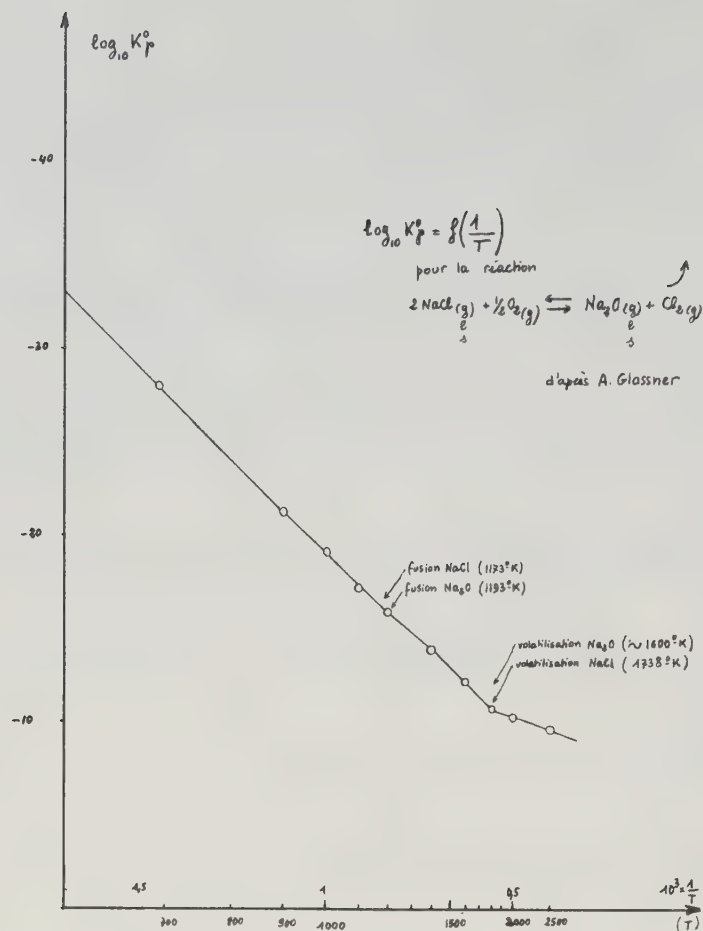
La constante de l'équilibre est encore beaucoup trop faible dans ce domaine de températures, et il n'y a pas oxydation du chlorure de sodium par l'oxygène.

La courbe $\log K_p^0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est représentée sur le graphique n° 5.

II.4 - EQUILIBRE CHLORURE DE SODIUM OXYGENE A TRES HAUTE TEMPERATURE (A PARTIR DE 2000°K)

Nous avons vu précédemment que l'énergie libre de formation de l'oxyde de sodium devient négative dès 2500°K avec, à cette température, $\log K_{p(\text{Na}_2\text{O})}^0 = -1,024$.

L'oxyde de sodium est donc presque totalement dissocié en sodium et oxygène. Les nombreux auteurs (réf. 45, 48, 49, 50) qui ont étudié Na_2O pensent même que dès sa vaporisation (1600°K) cette décomposition est totale : "La vapeur d'oxyde de sodium est surtout formée d'atomes Na et de molécules O_2 en équilibre avec quelques molécules Na_2O assez peu nombreuses. Le gaz



Graphique n° 5

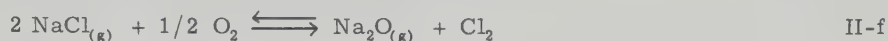
TABLEAU II-I

T°K	$10^3 \times \frac{1}{T}$	$\log K_{\text{PNa}_2\text{O}}^\circ$	$-2 \log K_{\text{PNaCl}}^\circ$	$\log K_{\text{P}}^\circ$
300	3,33	65,58	-133,9	-68,32
350	2,857	54,93	-113,43	-58,50
400	2,5	47,43	-98,1	-50,67
500	2	36,41	-76,46	-40,05
700	1,43	23,82	-51,83	-28,01
900	1,111	16,85	-38,20	-21,35
1000	1	14,35	-33,457	-19,11
1100	0,909	12,43	-29,74	-17,31
1200	0,833	10,60	-26,56	-15,96
1400	0,714	6,88	-20,72	-13,84
1600	0,625	4,212	-16,39	-12,18
1800	0,555	2,596	-13,29	-10,70
2000	0,5	1,301	-11,62	-10,32
2500	0,4	-1,024	-8,61	-9,634

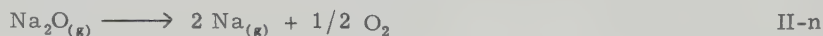
mixte $\text{Na} + \text{O}_2$ ne réagit pas, sauf s'il règne une très haute pression susceptible de provoquer la condensation de l'oxyde de sodium solide ou liquide". L. Brewer et J.L. Margrave, J. Chem. Phys. 59, 421-5 (1955), réf. 48.

Les résultats expérimentaux montrent une instabilité thermique de Na_2O encore plus grande que les calculs thermodynamiques ne l'avaient prévu.

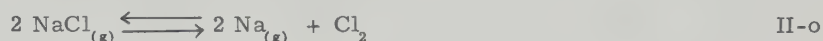
Dans ces conditions, à la réaction d'oxydation équilibrée :



Se superpose dès 2500°K, une réaction totale :



la somme des deux qui est une réaction équilibrée s'écrit :



En définitive, dès 2500°K.(et peut être même en-dessous), la réaction d'oxydation de NaCl se réduit à sa dissociation pure et simple. Il faut donc étudier de plus près la fonction énergie libre de formation du chlorure de sodium, afin de voir si vers ces températures il n'existerait pas une dissociation de ce dernier suffisante, pour former par trempe brutale du système en équilibre un certain pourcentage d'oxyde de sodium et de chlore. A 2250°K, d'après le graphique n° 5, le K_p° de la réaction d'oxydation est de 10^{-9} environ. Dans un travail expérimental de I.V. Veits et L.V. Gurvich (réf. 51), ceux-ci déterminent la constante de l'équilibre II-o.



et trouvent :

$$\begin{aligned} (K_p^\circ)_{2250} &= 3,08 \times 10^{-8} \text{ 1ère mesure} \\ &3,92 \times 10^{-8} \text{ 2ème mesure} \end{aligned}$$

Valeurs expérimentales qui ne sont pas très éloignées de notre calcul théorique. Dans ces conditions, la fraction de chlorure de sodium dissociée est pratiquement nulle.

II.4.1 - Fonction énergie libre de formation du chlorure de sodium jusqu'à 6000°K.

L'étude de cette fonction a été faite par de nombreux auteurs à partir de données spectroscopiques. Klemper et Rice (1961) (réf. 46) donnent une fonction réduite de l'énergie libre propre du chlorure de sodium gazeux, sous la forme :

$$\psi_{(T)} = - \frac{\overline{G}_T^\circ - \overline{H}_0^\circ}{RT}, \text{ valable jusqu'à } 2000^\circ\text{K}.$$

R.L. Wilkins (1960) (réf. 39) donne les valeurs de $(H_T^\circ - H_0^\circ)$ et de (S_T°) pour les halogénures alcalins jusqu'à 6000°K.

Enfin L.V. Gurvich, G.A. Khatchkuruzof et al. (réf. 40) déduisent directement du calcul de $(H_T^\circ - H_0^\circ)$ et de (S_T°) , le logarithme de la constante de pression des réactions de dissociation des molécules ou des atomes, en atomes ou en ions.

Comme le montre le tableau II-J, les valeurs de Wilkins et de Gurvich sont assez voisines.

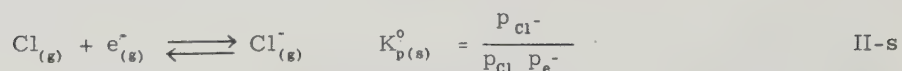
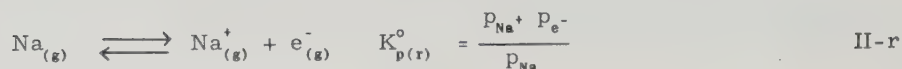
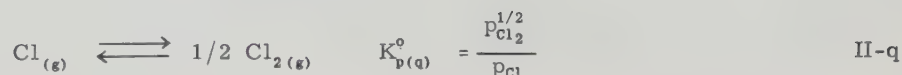
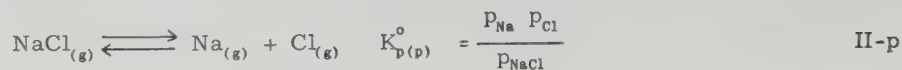
TABLEAU II-J

T°K	Gurvich (40)		Wilkins (39)	
	$H_T^\circ - H_0^\circ$	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	S_T°
2000	17,686	71,920	17,742	71,971
3000	27,051	75,714	27,124	75,772
4000	36,696	78,487	36,687	78,522
5000	46,735	80,726	46,431	80,696
6000	57,234	82,639	56,354	82,505

Nous utilisons donc uniquement les données de Gurvich pour ce calcul.

II.4.2 - Calculs thermodynamiques.

On envisage la série de réactions suivante :



La réaction p + q + r + s, dont nous pouvons calculer le K_p° , tiendra compte de la dissociation en atomes et de l'ionisation de ces derniers.

Le calcul est effectué dans le tableau II-K ci-dessous :

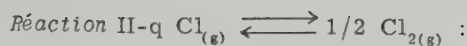
TABLEAU II-K

n° colonnes	1	2	3	4	5	6	7
calcul			3=1+2	4=1			7=3+5+6 puis 7=4+5+6
T°K	log $K_{p(p)}^{\circ}$	log $K_{p(q)}^{\circ}$	log $K_{p(p+q)}^{\circ}$	log $K_{p(p)}^{\circ}$	log $K_{p(r)}^{\circ}$	log $K_{p(s)}^{\circ}$	log K_p° (p+q+r+s)
1000	-16,7115	+3,4047	-13,3068		-24,883	17,0355	-21,1563
1200	-13,0804	+2,3212	-10,7592		-20,368	13,6563	-17,4759
1400	-10,4809	+1,5434	-8,9375		-17,117	11,2151	-14,8394
1600	-8,5273	+0,9576	-7,5697		-14,6601	9,3639	-12,8659
1800	-7,0048	+0,5002	-6,5046		-12,7336	7,9083	-11,3299
2000	-5,7846	+0,1330	-5,6516		-11,1804	6,7314	-10,1006
2200	-4,7848	-0,1684	-4,9532		-9,8997	5,7584	-9,0945
2400	-3,9502	-0,4203		-3,9502	-8,4242	4,9390	-7,4354
2600	-3,2432	-0,634		-3,2432	-7,9072	4,2387	-6,9117
2800	-2,6361	-0,8174		-2,6361	-7,1153	3,6323	-6,1191
3000	-2,1095	-0,9768		-2,1095	-6,4239	3,1015	-5,4319
3200	-1,6480	-1,1216		-1,6480	-5,8145	2,6325	-4,830
3400	-1,2404	-1,2399		-1,2404	-5,2728	2,2145	-4,2987
3600	-0,8776	-1,3997		-0,8776	-4,7882	1,8395	-3,8263
3800	-0,5525	-1,448		-0,5525	-4,3515	1,5007	-3,4033
4000	-0,2596	-1,5364		-0,2596	-3,9560	1,1929	-3,0227
4200	0,0059	-1,6164		0,0059	-3,5957	0,9119	-2,6779
4400	0,2478	-1,6892		0,2478	-3,2665	0,6540	-2,3647
4600	0,4690	-1,7555		0,4690	-2,9640	0,4164	-2,0786
4800	0,6725	-1,8163		0,6725	-2,6857	0,1966	-1,8166
5000	0,8601	-1,8722		0,8601	-2,4282	0,0075	-1,5606
5200	1,0342			1,0342	-2,1898	-0,1975	-1,3531
5400	1,196			1,196	-1,9686	-0,3751	-1,1477
5600	1,3472			1,3472	-1,7626	-0,5413	-0,9567
5800	1,4894			1,4894	-1,5709	-0,6974	-0,7789
6000	1,6231			1,6231	-1,3921	-0,8444	-0,6134

Réaction II-p $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na} + \text{Cl}$:

Fraction de dissociation de la molécule NaCl.

T°K	3000	3600	3800	4000	4200	4400	4600	4800
% diss								
NaCl	0	5	11	20	32	40	51	58
T°K	5000	5200	5400	5600	5800	6000		
% diss								
NaCl	66	70	76	79	82	85		



Fraction de dissociation de la molécule Cl_2

T°K	2200	2700	3200	T > 3200
% diss				
Cl_2	60	95	99	→ dissociation totale



Fraction de dissociation en ions de la molécule NaCl

T°K	5200	5400	5600	5800	6000
% diss	0,7	1,1	1,6	3,2	4

On remarque que la réaction (II-q) n'intervient que jusque vers 2400°K, l'espèce stable au-dessus de cette température étant Cl° .

Donc, en-dessous de 2400°K, on peut écrire :



au-dessus de cette température, on aura pratiquement :



En examinant les valeurs de $\log K_{p(r)}^\circ$ et $\log K_{p(s)}^\circ$ on voit que la réaction de dissociation des atomes de sodium en ions et électrons débute théoriquement vers 5200°K, alors que justement à cette température, l'équilibre (s) d'ionisation du chlore, fortement déplacé vers la formation de Cl^- à plus basse température, tend à reformer des atomes Cl , tout en libérant des électrons.

Donc la proportion d'atomes Na dissociés en ions est très faible et le milieu comprendra au-dessus de 6000°K.

des atomes Na } en grand nombre
des atomes Cl }
Quelques ions $\text{Na}^{(+)}$
des électrons.

On a déterminé sous le tableau II-K, à partir des graphiques de conversion que Mauras donne dans son ouvrage (réf. 29), la fraction de décomposition du chlorure de sodium gazeux en sodium et chlore. Cette décomposition commence au-dessus de 3500°K, et serait de 85 % vers 6000°K. Mais à cette température, la décomposition de NaCl en $\text{Na}^{(+)} + \text{Cl} + e^{(-)}$ est très faible (4 %).

Le graphique n° 6 représente la fraction de NaCl dissociée en atomes, en fonction de la température. On donne également la courbe $K_p^\circ = f(T)$ pour la réaction de dissociation du chlorure de sodium.

II.5 - CONCLUSION DE L'ETUDE THERMODYNAMIQUE SUR L'OXYDATION DU CHLORURE DE SODIUM EN PRESENCE D'OXYGENE.

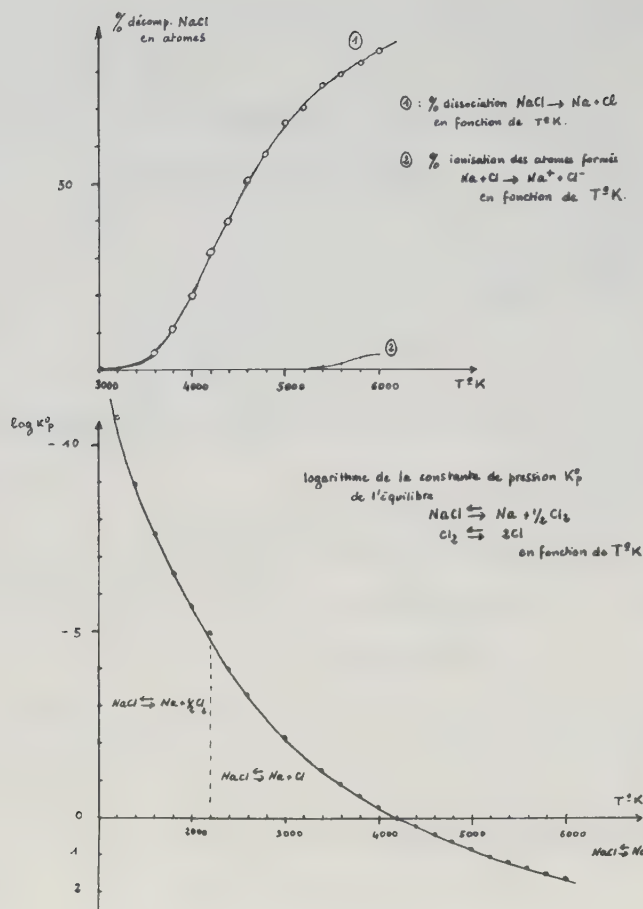
La réaction d'oxydation du chlorure de sodium en présence d'oxygène n'est pas du domaine des moyennes températures.

Vers 2250°K, alors que nous sommes certains que l'oxyde de sodium (ayant pu éventuellement se former par la réaction d'oxydation) est totalement dissocié en sodium et oxygène, nous sommes également certains que la dissociation du chlorure de sodium en chlore et sodium est pratiquement inexistante.

D'autre part, nous avons à 2250°K un résultat expérimental pour la dissociation de NaCl en atomes,

$$K_{p_{2250^\circ\text{K}}}^\circ \text{ (Gurvich et Veits) } = 3,5 \pm 0,5 \times 10^{-8}$$

qui concorde assez bien avec nos calculs, même avec le calcul théorique de Gurvich.



Graphique n° 6

$$K_{p_{22000\text{K}}}^0 = 3,28 \times 10^{-10}$$

cependant plus pessimiste encore quant à la dissociation de NaCl.

En conclusion

Nous pouvons donner dans le tableau qui suit, une *idée théorique* des espèces chimiques stables à une température donnée, lorsqu'on part d'un mélange NaCl + O₂.

(O₂ d'après Gurvich, serait totalement dissocié en atomes vers 4200°K).

2000 à 3500°K	$\text{NaCl}_{\text{gaz}} + \text{O}_{2\text{gaz}}$
4000°K	$\text{NaCl}_{\text{gaz}} + \text{Na}_{\text{g}} + \text{Cl}_{\text{g}} + \text{O}_{2\text{g}}$
4500°K	$\text{NaCl}_{\text{g}} + \text{Na}_{\text{g}} + \text{Cl}_{\text{g}} + \text{O}_{\text{g}}$
6000°K	$(\text{NaCl}_{\text{g}}) \text{Na}_{\text{g}}, \text{Na}_{\text{g}}^+, \text{Cl}_{\text{g}}, \text{O}_{\text{g}}, \text{O}_{\text{g}}^+, \text{O}_{\text{g}}^-, \text{e}_{\text{g}}^-$

sans tenir compte de la formation éventuelle d'espèces chimiques nouvelles entre ces atomes et ces ions.

Nous pouvons donc penser que par la trempe d'un plasma chlorure de sodium-oxygène, porté à 6000°K par exemple, ce sont les espèces chimiques les plus stables qui se formeront les premières. La production d'oxydes de sodium et de chlore est donc très peu probable, et nous obtiendrons à nouveau le chlorure de sodium.

Il paraît donc impossible, à la suite de cette étude thermodynamique, d'obtenir du chlore par réaction entre le chlorure de sodium et l'oxygène.

CHAPITRE III

ÉQUILIBRE D'OXYDATION POUR LE CHLORURE DE SODIUM EN PRÉSENCE D'UN ACCEPTEUR

INTRODUCTION.

Nous avons montré dans le chapitre précédent que la constante de l'équilibre d'oxydation du chlorure de sodium seul était de 10^{-9} à 2250°K , et que, au-dessus de cette température, la réaction était thermodynamiquement impossible.

Il est donc nécessaire de superposer à la réaction d'oxydation, endothermique, une réaction exothermique qui rendra l'équilibre possible.

Le produit désiré étant le chlore, c'est l'oxyde de sodium que nous ferons réagir au cours de sa formation avec un oxyde dit "accepteur".

Les oxydes les plus courants pouvant convenir sont la silice et l'alumine ; cependant le métakaolin, composé mixte alumine-silice produit par déshydratation de la kaolinite, répond particulièrement aux conditions requises en raison de sa chaleur de formation très élevée.

En raison du manque de données, il n'est pas possible d'étudier l'équilibre chlorure de sodium-alumine-oxygène. Nous nous limiterons donc à trois cas :

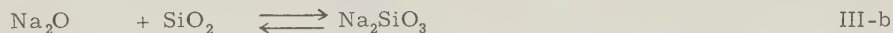
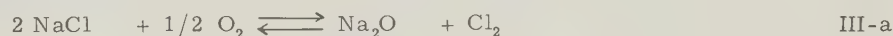
III-1 : chlorure de sodium - silice - oxygène

III-2 : chlorure de sodium - métakaolin - oxygène

III-3 : chlorure de sodium - mélange $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2$ - oxygène.

III.1 - EQUILIBRE CHLORURE DE SODIUM-SILICE-OXYGENE.

Nous considérons le système d'équations chimiques indépendantes.



L'addition des réactions chimiques (a) et (b) permet d'éliminer l'influence de l'oxyde de sodium et, par suite, de conduire les calculs à plus haute température.

La réaction principale de notre étude va donc s'écrire :



Mais avant de l'étudier, nous devons considérer les réactions :



Les calculs, qui vont être effectués à partir de données de H. Mauras, nous permettront de déterminer tout d'abord quel est le silicate qui se forme.

Mauras a calculé les facteurs composants d'équilibre de ces trois silicates de sodium à partir des références 30, 32, 35.

III.1.1 - Etude de la réaction III-c.

Nous avons :

$$\log_{10} K_p^o = f_T^o \text{SiO}_2 + f_T^o \text{Na}_4\text{SiO}_4 - 2 f_T^o \text{Na}_2\text{SiO}_3.$$

Nous ne sommes en phase liquide que pour des températures supérieures à 1100°K, les températures de fusion des silicates de sodium étant les suivantes :

$$\text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{Tf.} = 1362^\circ\text{K}, \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 : \text{Tf.} = 1147^\circ\text{K}.$$

$$\text{Na}_4\text{SiO}_4 : \text{Tf.} = 1391^\circ\text{K. (réf. 74)}$$

En-dessous de cette température, $\Delta G_T^o = \Delta G_p^o$ et la réaction est impossible pour toute valeur de ΔG_T^o négative (réaction entre solides). Le calcul du logarithme de la constante de pression est donné dans le tableau III-A ci-dessous :

TABLEAU III-A

T°K	400	800	1000	1200
$f_T^o \text{Na}_4\text{SiO}_4$	282,54	149,649	123,838	106,988
$f_T^o \text{SiO}_2$	112,325	58,346	47,82	40,94
$f_T^o \text{Na}_2\text{SiO}_3$	204,484	107,561	88,82	76,64
$2 f_T^o \text{Na}_2\text{SiO}_3$	408,968	215,122	177,64	153,28
$\log K_{p(c)}^o$	- 14,1	- 7,127	- 5,98	- 5,35

$\log K_p$ étant toujours négatif, on peut admettre que la formation d'orthosilicate est négligeable vis à vis de la formation de Na_2SiO_3 .

III.1.2 - Etude de la réaction III-e

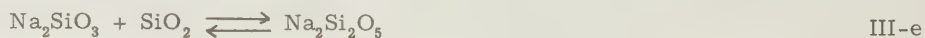
$$\text{on a } \log_{10} K_p^o = f_T^o \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - f_T^o \text{Na}_2\text{SiO}_3 - f_T^o \text{SiO}_2.$$

TABLEAU III-B

T°K	400	800	1000	1200	1600	1800
$f_T^o \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	323,668	169,518	139,636	120,320	97,193	89,782
$f_T^o \text{SiO}_2$	112,325	58,346	47,820	40,941	32,568	29,878
$f_T^o \text{Na}_2\text{SiO}_3$	204,48	107,56	88,82	76,646	62,301	57,802
$\log (K_{p(e)}^o)$	6,863	3,618	2,996	2,733	2,324	2,102

La réaction est toujours possible et conduit à la formation du métadisilicate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Nous étudions donc le système formé par les équations III-d et III-e, c'est-à-dire :



$$\log K_p^o = \log K_{p(d)}^o + \log K_{p(e)}^o$$

Le calcul est donné dans le tableau III-c, ci-après.

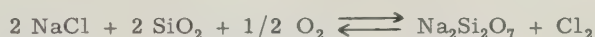
TABLEAU III-C

T°K	400	600	800	1000	1200	1400	1600
f_T^o 2 NaCl	115,09	80,174	63,21	53,324	47,267	43,238	40,344
f_T^o O ₂	10,748	11,003	11,271	11,521	11,747	11,953	12,144
f_T^o 1/2 O ₂	5,374	5,501	5,635	5,760	5,873	5,976	6,072
f_T^o SiO ₂	113,365	76,782	58,772	48,166	41,211	36,366	32,752
f_T^o Na ₂ SiO ₃	204,484	139,440	107,661	88,820	76,646	68,252	62,301
f_T^o Cl ₂	11,689	11,99	12,302	12,584	12,837	13,063	13,27
$\log K_{p(d)}^o$	- 17,606	- 11,027	- 7,754	- 5,846	- 4,863	- 3,964	- 3,59
$\log K_{p(e)}^o$	6,863	4,70	3,618	2,996	2,733	2,60	2,324
$\log K_{p(d+e)}^o$	- 10,743	- 6,327	- 4,136	- 2,850	- 2,130	- 1,364	- 1,266
$10^3 \times 1/T$	2,5	1,666	1,25	1,0	0,83	0,714	0,625

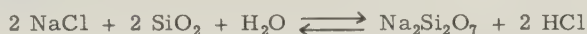
On voit que la réaction ne se fait pas en-dessous de 1600°K. Elle peut se faire au-dessus de cette température, les silicates formés étant certainement tous en phase liquide. Dans ces conditions, même avec des constantes d'équilibre fortement négatives, on peut espérer obtenir des taux de conversion appréciables, dans le cas par exemple où les coefficients d'activité sont très faibles. Seule l'expérience pourra nous renseigner là-dessus.

La courbe représentative de la relation $\log_{10} K_p^o = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est tracée sur le graphique n° 7.

Il faut remarquer que la composition NaCl - SiO₂ 1 : 1 est thermodynamiquement plus avantageuse que NaCl - SiO₂ 2 : 1, la réaction s'écrivant alors :



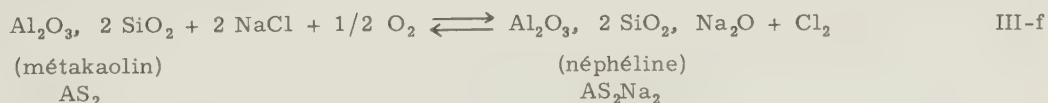
Nous écririons de même la réaction d'hydrolyse :



Par conséquent, l'action bénéfique de la réaction de formation du métadisilicate est la même pour la réaction d'oxydation que pour la réaction d'hydrolyse. Nous en trouvons une confirmation expérimentale dans le travail de P. Sen, M.L. Sen Gupta et H.N. Das Gupta (réf. 9) ; la courbe donnant le rendement en acide chlorhydrique d'une réaction d'hydrolyse en fonction du rapport SiO₂/NaCl présente un maximum très net pour le mélange équimoléculaire (comme le montre le graphique n° 8).

III.2 - ETUDE DE LA VARIATION D'ENERGIE LIBRE DE LA REACTION CHLORURE DE SODIUM + METAKAOLIN.

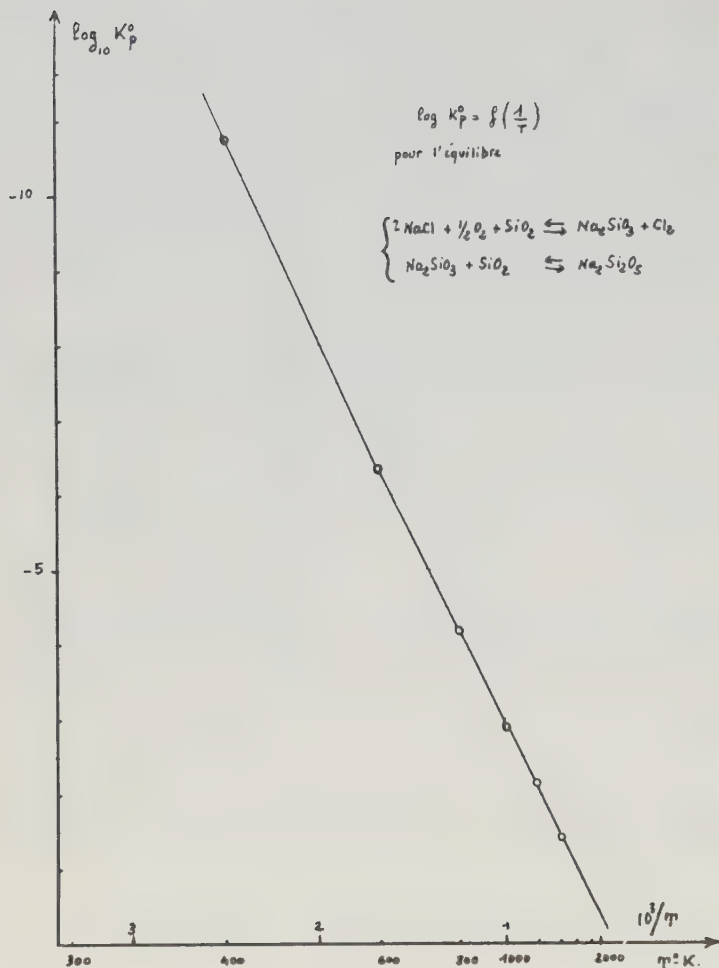
Nous considérons la réaction.



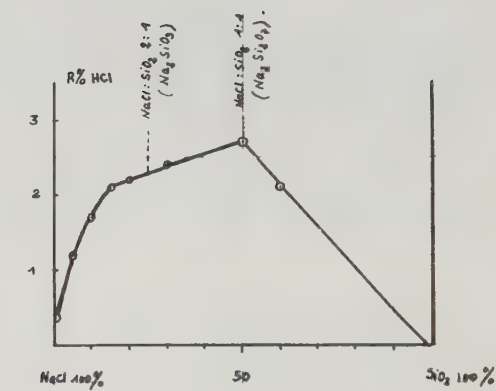
Il nous faut connaître les variations de l'énergie libre de ces composés afin de déterminer la variation du ΔG de la réaction en fonction de la température.

Si nous considérons qu'il s'agit d'énergies libres propres, nous aurons :

$$\Delta G = G_{\text{AS}_2\text{Na}_2}^o + G_{\text{Cl}_2}^o - (G_{\text{AS}_2}^o + 2 G_{\text{NaCl}}^o + 1/2 G_{\text{O}_2}^o) \quad \text{III-g}$$



Graphique n° 7



Hydrolyse par la vapeur d'eau d'un mélange SiO_2 - NaCl
(P. Sen - M.L. Sen Gupta - H.N. Das Gupta) Réf. 9

Graphique n° 8

En ce qui concerne NaCl , nous avons déterminé (p 22) l'énergie libre de formation de ce composé à partir des tables d'Alvin Glassner (ANL-5750).

$$\Delta G^{\circ} f_{\text{NaCl}} = G_{\text{NaCl}}^{\circ} - G_{\text{Na}}^{\circ} - 1/2 G_{\text{Cl}_2}^{\circ} \quad \text{III-h}$$

d'où, en reportant dans III-g :

$$\Delta G_{\text{réaction}} = G_{\text{AS}_2\text{Na}_2}^{\circ} + G_{\text{Cl}_2}^{\circ} - [G_{\text{AS}_2}^{\circ} + 1/2 G_{\text{O}_2}^{\circ} + 2 (\Delta G_{f\text{NaCl}}^{\circ} + G_{\text{Na}}^{\circ} + 1/2 G_{\text{Cl}_2}^{\circ})]$$

soit :

$$\Delta G_{(\text{réact.})} = G_{\text{AS}_2\text{Na}_2}^{\circ} - [G_{\text{AS}_2}^{\circ} + 2 \Delta G_{f\text{NaCl}}^{\circ} + 2 G_{\text{Na}}^{\circ} + 1/2 G_{\text{O}_2}^{\circ}] \quad \text{III-i}$$

Il nous faut donc déterminer les fonctions énergie libre des composés entrant en réaction.

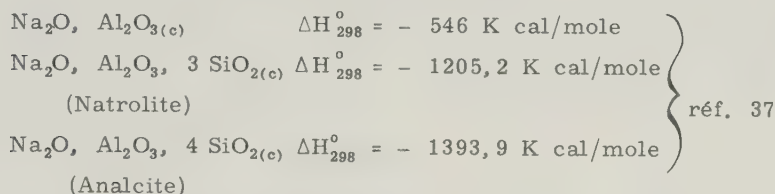
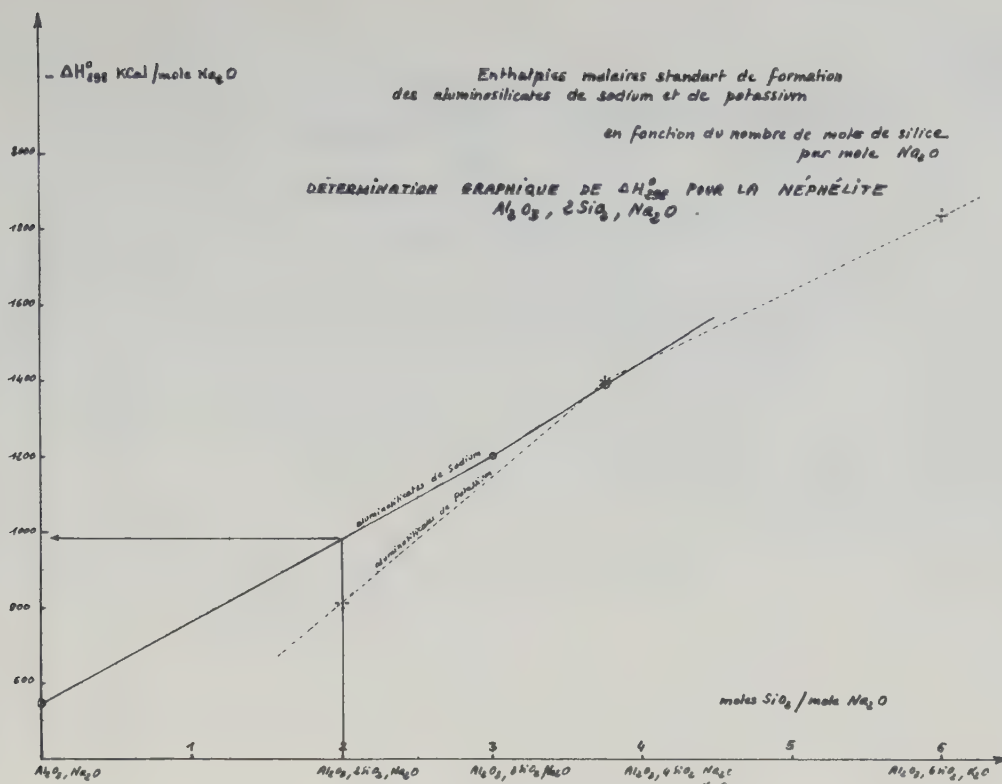
III.2.1 - Energie libre de l'aluminosilicate de sodium (néphéline).

Nous possédons les données suivantes :

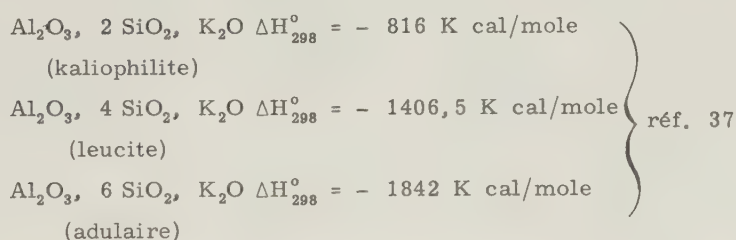
$$\text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O} \quad S_{298}^{\circ} = 59,4 \pm 0,6 \text{ Cal/mole}^{\circ}\text{K}.$$

(K.K. Kelley, réf. 52).

N'ayant pas trouvé de détermination pour l'enthalpie standard de formation de la néphéline, nous la déterminerons par intrapolation (graphique n° 9).



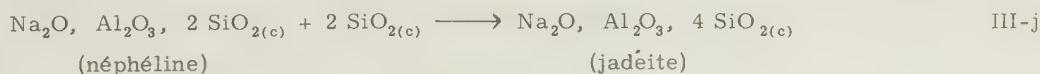
Nous traçons sur le même graphique la courbe correspondante pour les aluminosilicates de potassium.



On trouve par intrapolation $\overline{\Delta H_{298}^\circ} = - 985 \pm 5 \text{ K cal/mole}$.

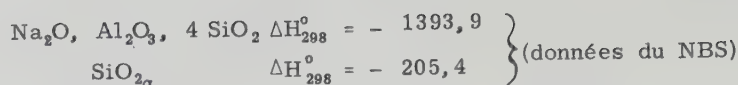
Autre détermination :

F.C. Kracek, K.J. Neuvonen et G. Burley - (J. Wash. Akad. Sci. 41, 473 (1951)) réf. 53 .
Ont étudié les réactions de formation de la jadeite, et défini entre autres l'enthalpie standard de formation de la réaction III-j $\text{H}_{298,4}^\circ$ (en pratiquant la dissolution adiabatique de divers aluminosilicates, et de la silice dans l'acide fluorhydrique, et en mesurant les chaleurs de dissolution).



$$\Delta H_{298,4}^\circ = - 11,340 \pm 0,820 \text{ K cal/mole Na}_2\text{O}$$

Nous avons :



et :

$$\Delta H_{298}^\circ = -11,35 = \Delta H_{298}^\circ \text{AS}_4\text{Na}_2 - 2 \Delta H_{298}^\circ \text{SiO}_2 - \Delta H_{298}^\circ \text{Na}_2\text{AS}_2$$

d'où :

$$\Delta H_{298}^\circ \text{AS}_2\text{Na}_2 = \Delta H_{298}^\circ \text{AS}_4\text{Na}_2 - 2 \Delta H_{298}^\circ \text{SiO}_2 + 11,35$$

III-k

$$\Delta H_{298}^\circ \text{AS}_2\text{Na}_2 = -971 \text{ K cal/mole}$$

Cette détermination n'est pas forcément juste, car la méthode utilisée par les auteurs pour obtenir les ΔH est discutable et nous conservons $\Delta H_{298}^\circ = -985 \text{ K cal/mole}$.

Dans ces conditions, nous aurons :

$$G_{298}^\circ \text{AS}_2\text{Na}_2 = \Delta H_{298}^\circ - 298 S_{298}^\circ$$

d'où :

$$\overline{G}_{298}^\circ \text{AS}_2\text{Na}_2 = -1003 \text{ K cal/mole environ.}$$

La variation de la chaleur spécifique avec la température nous étant d'autre part connue, (K.K. Kelley - U.S. Bur. Mines. Rep. INVEST. 4955 (1957) (réf. 52), nous pouvons dresser le tableau de calculs ci-après (III-D).

TABLEAU III-D - Energie libre propre de la néphéline

T	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ K cal/mole	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ cal/mole°K	S_T°	$-TS_T^\circ$ K cal/mole	$G_T^\circ - H_{298}^\circ$ par atome Na	$G_T^\circ - H_{298}^\circ$ par mole Na ₂ O	G_T° K cal/mole Na ₂ O
298	0	0	29,7	- 8,85	- 8,85	- 17,70	-1003
400	3,09	8,90	38,6	- 15,44	-12,35	- 26,70	-1011,70
600	10,42	23,77	53,47	- 32,08	-21,66	- 43,32	-1028,3
800	18	34,65	64,35	- 51,48	-33,48	- 66,96	-1052
1000	26,05	43,62	73,32	- 73,32	-47,27	- 94,54	-1079,5
1100	30,37	47,74	76,81	- 84,49	-54,12	-108,24	-1093,2
1200	35,05	51,81	81,51	- 97,81	-62,76	-125,52	-1110,5
1300	39,33	55,24	84,94	-110,42	-71,09	-142,18	-1127,2
1400	43,62	58,42	88,12	-123,37	-79,35	-158,70	-1143,7
1500	47,92	61,39	91,09	-136,63	-88,71	-177,42	-1162,4

avec $\Delta H_{298}^\circ = -985 \text{ K cal/mole}$.

Nous conservons ces valeurs, que nous utiliserons par la suite.

III.2.2 - Energie libre du métakaolin.

Nous n'avons trouvé qu'une publication qui fasse état de données thermodynamiques sur le métakaolin : il s'agit du travail de P.P. Budnikov et O.P. Mchedlov-Petrosyan (réf. 54).

Ceux-ci donnent les valeurs suivantes :

$$\Delta H_{298}^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) = -767,5 \text{ K cal/mole}$$

$$\Delta G_{298}^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) = -719,41 \text{ K cal/mole}$$

$$S_{298}^\circ = 32,78 \text{ cal/mole°K}$$

$$C_p = 54,85 + 8,8 \times 10^{-3} T - 3,48 \times 10^5 T^{-2}$$

On aura :

$$\overline{G_{298}^0}(\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) = \overline{\Delta H_{298}^0} - 298 \overline{S_{298}^0} = - 777,3 \text{ K cal/mole}$$

On utilise l'expression générale qui donne G_T^0 :

$$G_T^0 = G_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT - T \int_{298}^T C_p \frac{dT}{T^2}$$

On obtient finalement :

$$\overline{G_T^0} = - 795\,204 + 371,80 T - 126,26 T \log_{10} T - 4,4 \times 10^{-3} T^2 + 1,74 \times 10^5 T^{-1} \text{ cal/mole}$$

On calcule G_T^0 à partir de cette formule, pour les valeurs de T définies précédemment.

Les résultats sont consignés dans le tableau III-E ci-après.

TABLEAU III-E - Energie libre propre du métakaolin

T	298	400	600	800	1000	1100	1200	1300	1400	1500
$-371,8 \times 10^{-3} T$		- 148,72	- 223,08	- 297,44	- 371,80	- 409	- 446,16	- 483,34	- 520,52	- 557,7
$\log_{10} T$		2,602	2,778	2,903	3	3,04	3,08	3,114	3,146	3,176
$T \log_{10} T$		1040,8	1666,8	2322,4	3000	3344	3696	4048	4404	4704
$+126,26 \times 10^{-3} T \log_{10} T$		+ 131,76	+ 210,45	+ 293,22	+ 378,78	+ 422,21	+ 466,66	+ 511,1	+ 556,05	+ 601,5
T^2		$1,6 \times 10^5$	$3,6 \times 10^5$	$6,4 \times 10^5$	10^6	$1,21 \times 10^6$	$1,44 \times 10^6$	$1,69 \times 10^6$	$1,96 \times 10^6$	$2,25 \times 10^6$
$+4,4 \times 10^{-3} T^2$		0,70	1,58	2,81	4,4	5,32	6,33	7,43	8,62	9,90
$10^5 T^{-1}$		0,25	0,166	0,125	0,1	0,091	0,083	0,077	0,071	0,067
$-1,74 \times 10^5 T^{-1}$		- 0,43	- 0,29	- 0,22	- 0,17	- 0,16	- 0,145	- 0,134	- 0,123	- 0,116
$G_T^0 \text{ (Kcal/mole)}$	- 777,3	- 778,51	- 783,86	- 793,57	- 806,41	- 813,57	- 821,88	- 830,26	- 839,23	- 848,79

III.2.3 - Energie libre de formation du chlorure de sodium.

Nous l'avons obtenue précédemment à partir des données d'A. Glassner dans l'étude de l'équilibre d'oxydation du chlorure de sodium seul.

Nous donnons ΔG_T^0 pour deux molécules NaCl dans le tableau III-F.

III.2.4 - Energie libre du sodium et de l'oxygène.

Les valeurs de G_T^0 sont calculées à partir des données de l'ouvrage de R. Stull et Sinke (réf. 41) , et reportées dans le tableau III-F, ci-dessous :

TABLEAU III-F

(d'après R Stull et G. Sinke)

(d'après
A. Glassner)

T	(oxygène)			(sodium)			$\Delta G_{f,2 \text{ NaCl}}^0$ (K cal/mole)
	$-\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T}$	$- G_{T(O_2)}^0$	$1/2 G_{T O_2}^0$ (K cal/mole)	$-\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T}$	$- G_{T(Na)}^0$	$G_{T(2Na)}^0$ (K cal/mole)	
298	49,01	14,605	- 7,30	12,21	3,64	- 7,28	- 183,58
400	49,30	19,72	- 9,86	12,62	5,05	- 10,1	- 179,30
600	50,43	30,26	- 15,13	14,28	8,57	- 17,14	- 170,24
800	51,64	41,31	- 20,65	15,71	12,57	- 25,14	- 161,46
1000	52,78	52,78	- 26,39	16,93	16,93	- 33,86	- 152,90
1100	53,31	58,64	- 29,32	17,47	19,22	- 38,44	- 149,52
1200	53,82	64,58	- 32,29	18,32	21,98	- 43,96	- 145,66
1300	54,29	70,57	- 35,28	20,28	26,36	- 52,72	- 138,72
1400	54,75	76,65	- 38,33	21,99	30,78	- 61,57	- 132,58
1500	55,19	82,78	- 41,39	23,50	35,25	- 70,50	- 125,83

III.2.5 - Variation d'énergie libre de la réaction chlorure de sodium-métakaolin-oxygène.

L'équilibre est étudié à partir des données définies précédemment, et selon la formule :

$$- RT \log. K_p^o = G_T^o = G_{As_2Na_2}^o - (G_{As_2}^o + 2 \Delta G_{fNaCl}^o + 2 G_{Na}^o + 1/2 G_{O_2}^o)$$

voir § III-2, formule III-i).

Les calculs sont effectués dans le tableau III-G ci-après.

TABLEAU III-G

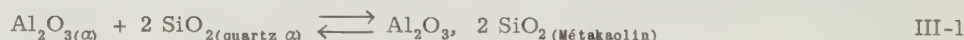
T	4, 57 T	$G_T^o (As_2Na_2)$	$- G_T^o As_2$	$- 2 \Delta G_{fNaCl}^o$	$- 2 G_T^o Na$	$- 1/2 G_T^o O_2$	ΔG_T^o	$\log_{10} K_p^o$	$\frac{10^3}{T}$
298	1361,8	-1003	777,3	183,58	7,28	7,30	-27,54	+20	3,33
400	1828	-1013,7	778,51	179,30	10,1	9,86	-35,90	+19,6	2,5
600	2742	-1028,3	783,86	170,24	17,14	15,13	-41,9	+15,3	1,667
800	3656	-1052	793,57	161,46	25,14	20,65	-51,2	+14	1,25
1000	4570	-1079,5	806,41	152,90	33,86	26,39	-59,94	+13,1	1
1100	5027	-1093,2	813,57	149,52	38,44	29,32	-62,35	+12,4	0,909
1200	5484	-1110,5	821,88	145,66	43,96	32,29	-66,7	+12,16	0,833
1300	5941	-1127,2	830,26	138,72	52,72	35,28	-70,2	+11,8	0,769
1400	6398	-1143,7	839,23	132,58	61,57	38,33	-72	+11,25	0,714
1500	6855	-1162,4	848,79	125,83	70,50	41,39	-75,90	+11,07	0,666

La courbe représentative du logarithme de la constante de pression (K_p^o) en fonction de l'inverse de la température ($T^\circ K$) est tracée sur le graphique n° 10. On remarque que la réaction est toujours possible et que la température a peu d'influence sur la constante de l'équilibre. Seules, les considérations cinétiques auront à intervenir.

On peut comparer théoriquement l'influence sur la réaction d'oxydation d'un mélange alumine silice, et du métakaolin ; c'est ce que nous étudions maintenant.

III.2.5 - Réaction de formation du métakaolin.

La réaction III-l :



a une variation d'énergie libre $\Delta G_{298}^o = 42,340 \text{ K cal/mole}$.

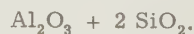
et une enthalpie de $\Delta H_{298}^o = + 42,390 \text{ K cal/mole}$

elle est donc assez fortement endothermique.

Si on ajoute à la réaction d'oxydation en présence de métakaolin définie précédemment, la réaction III-l, nous obtenons l'équilibre suivant :



qui correspond à l'étude de l'oxydation du chlorure de sodium en présence d'un mélange :

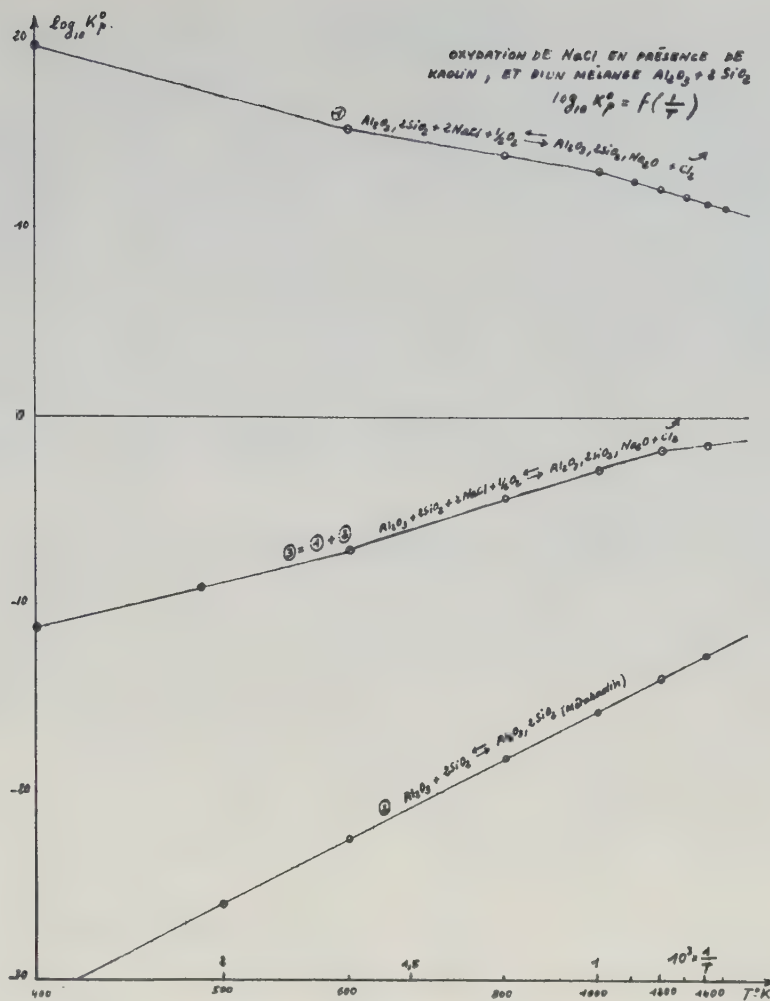


III.3 - ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'EQUILIBRE D'OXYDATION DU CHLORURE DE SODIUM EN PRESENCE D'UN MELANGE ALUMINE-SILICE.

III.3.1 - Etude de la formation du métakaolin à partir des oxydes.

La réaction, qui a été définie précédemment, s'écrit :





Graphique n° 10

Sa variation d'énergie libre est exprimée par la relation :

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_T^\circ f_{Al_2O_3, 2SiO_2} - (\Delta G_T^\circ f_{Al_2O_3} + 2 \Delta G_T^\circ f_{SiO_2}).$$

soit :

$$\Delta G_T^\circ = G_{T AS_2}^\circ - [2 G_{T Al}^\circ + 2 G_{T Si}^\circ + 7/2 G_{T O_2}^\circ + \Delta G_T^\circ f_{Al_2O_3} + 2 \Delta G_T^\circ f_{SiO_2}] \quad \text{III-n}$$

Nous calculons donc ces valeurs :

III.3.1.1 - Energies libres de formation de Al_2O_3 et de SiO_2

Nous déterminons celles-ci à partir des graphiques $\Delta G_T^\circ = f(T)$ donnés par Alvin Glassner dans sa note ANL - 5750 et obtenus à partir de la référence 55. Ces valeurs ne sont pas d'une grande précision.

TABLEAU III-H

T	298	400	600	800	1000	1200	1400
$\Delta G_T^\circ f_{Al_2O_3}$	378	370,5	355,5	340,5	325,5	309	294
$2 \Delta G_T^\circ f_{SiO_2}$	396	386	368	350	334	316	298

III.3.1.2 - Energies libres du silicium, de l'aluminium et de l'oxygène.

Elles sont obtenues à partir des données de Stull et Sinke et calculées dans le tableau III-I.

TABLEAU III-I

T	Oxygène		Aluminium			Silicium		
	$-1/2 G_{T O_2}^\circ$	$-7/2 G_{T O_2}^\circ$	$-\frac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T}$	$G_{T Al}^\circ$	$2 G_{T Al}^\circ$	$-\frac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T}$	$G_{T Si}^\circ$	$2 G_{T Si}^\circ$
				K cal/mole			K cal/mole	
298	+ 7,30	51,1	6,77	2,02	4,04	4,53	1,35	2,7
400	+ 9,86	69,02	6,99	2,8	5,6	4,73	1,89	3,8
600	+15,13	105,91	7,96	4,78	9,56	5,56	3,33	6,66
800	+20,65	144,55	9,02	7,21	14,42	6,46	5,17	10,34
1000	+26,39	184,73	10,20	10,20	20,40	7,32	7,32	14,64
1200	+32,29	226,03	11,53	13,83	27,66	8,10	9,72	19,44
1400	+38,33	268,31	12,65	17,71	35,42	8,81	12,33	24,66

III.3.1.3 - Energie libre du métakaolin.

Elle a été calculée précédemment (voir tableau III-E). On calcule finalement la variation d'énergie libre de la réaction, et les valeurs de $\log K_p^\circ$. Les résultats du calcul sont donnés dans le tableau III-J ci-dessous.

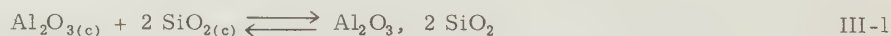
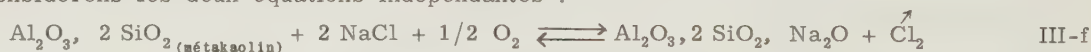
TABLEAU III-J

T	298	400	600	800	1000	1200	1400
$-\Delta G_{T Al_2O_3}^\circ$	(378)	370,5	355,5	340,5	325,5	309	294
$-2\Delta G_{T SiO_2}^\circ$	(396)	386	368	350	334	316	298
$-7/2 G_{T O_2}^\circ$	51,1	69,02	105,91	144,55	184,73	226,03	268,31
$-2 G_{T Al}^\circ$	4,04	5,6	9,56	14,42	20,40	27,66	35,42
$-2 G_{T Si}^\circ$	2,7	3,8	6,66	10,34	14,64	19,44	24,66
$G_{T Al_2O_3, 2SiO_2}^\circ$	- 777,3	- 778,5	- 783,86	- 793,57	- 806,41	- 821,88	- 839,23
ΔG_T°	+ 54,54	+ 56,42	+ 61,77	+ 66,24	+ 72,86	+ 76,25	+ 81,16
4,57 T	1361,8	1828	2742	3656	4570	5484	6398
$\log_{10} K_{p(1)}^\circ$	(- 40,05)	- 30,85	- 22,52	- 18,12	- 15,94	- 13,9	- 12,68

La constante de l'équilibre K_p est fortement négative, donc l'équilibre est impossible (réaction entre solides) ce que nous savions déjà, puisque la formation du métakaolin est très fortement endothermique.

III.3.2 - Etude thermodynamique de la réaction d'oxydation.

Nous considérons les deux équations indépendantes :



la somme des deux s'écrit (III-m) = (III-f) + (III-l)



$$\log K_{p(m)} = \log K_{p(f)} + \log K_{p(l)}$$

$$K_{p(m)} \neq \frac{p_{Cl_2}}{p_{O_2}^{1/2}}$$

On constate que le mélange $Al_2O_3 + 2 SiO_2$ est thermodynamiquement moins actif que le métakaolin. La réaction ne se ferait à 1100°C par exemple qu'avec un rapport :

$$\frac{p_{Cl_2}}{p_{O_2}^{1/2}} \sim 10^{-1,5}$$

TABLEAU III-K

T	298	400	600	800	1000	1200	1400
$\log K_{p(f)}^{\circ}$	+20	+19,6	+15,3	+14	+13,1	+12,16	+11,25
$\log K_{p(1)}^{\circ}$	-40,05	-30,8	-22,5	-18,1	-15,94	-13,90	-12,68
$\log K_{p(m)}^{\circ}$	-20,05	-11,2	-7,2	-4,1	-2,84	-1,74	-1,43

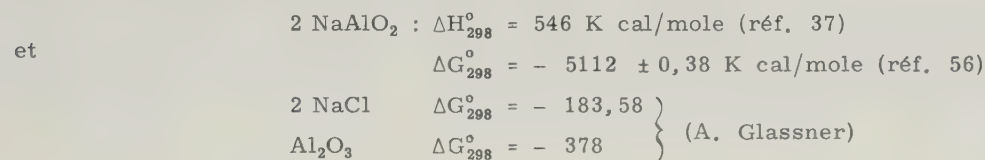
La différence provient de l'endothermicité de la réaction de formation du kaolin. En effet, l'énergie libre de la réaction avec le mélange alumine silice étant positive (donc la réaction pratiquement inexistante), l'apport d'une variation d'énergie libre fortement négative (-40 K cal/mole à 298°K) de par la réaction de formation du métakaolin, rend la variation d'énergie libre de la réaction avec le métakaolin négative, donc la réaction pratiquement totale.

Les courbes $\log K_p^{\circ} = f(1/T)$ pour ces trois réactions sont simultanément représentées sur le graphique n° 10.

III.4 - COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTS ACCEPTEURS.

On n'a pas pu effectuer de calculs pour la réaction entre l'alumine et le chlorure de sodium en présence d'oxygène, les données faisant défaut pour l'aluminate à haute température.

Nous pouvons cependant calculer la constante d'équilibre de la réaction en présence d'alumine à 298°K, en utilisant les données suivantes :



Pour la réaction d'oxydation :



nous avons donc :

$$\Delta G_{298}^{\circ} = + 50,38 \text{ K cal/mole, et } \log_{10} K_p^{\circ} = - 37$$

on peut donc comparer le pouvoir, comme accepteurs de la réaction d'oxydation, des oxydes suivants à 298°K.

	G_{298}°	$\log_{10} K_{p(298)}^{\circ}$
2 NaCl seul	(extrapolé)	- 65
2 NaCl + 2 SiO ₂	(extrapolé)	- 15 (métadisilicate)
2 NaCl + Al ₂ O ₃	+ 50,38 K cal/mole	- 37
2 NaCl + Al ₂ O ₃ + 2 SiO ₂	+ 27 K cal/mole	- 20,05
2 NaCl + Al ₂ O ₃ , 2 SiO ₂	- 27,54 K cal/mole	<u>+ 20</u>
2 NaCl + SiO ₂		- 24,4 (orthosilicate)

Nous voyons que le mélange Al₂O₃ + 2 SiO₂ est plus réactif que l'alumine seule, mais moins réactif que la silice lorsqu'on la mélange avec le chlorure de sodium en proportions équimoléculaires.

Seul le métakaolin donne des résultats valables. A 298°K, la réaction est thermodynamiquement possible, mais elle ne se fait pas car la vitesse de la réaction est trop faible. A température plus élevée, si la vitesse de l'oxydation l'emporte nettement sur la vitesse de vaporisation de l'halogénure, nous devons pouvoir obtenir des rendements élevés.

CHAPITRE IV

CALCULS THERMODYNAMIQUES POUR LE CHLORURE DE POTASSIUM ET LES AUTRES CHLORURES ALCALINS

L'étude expérimentale effectuée pour le chlorure de potassium est assez réduite et nous n'avons par conséquent pas poussé à fond les calculs thermodynamiques comme nous l'avons fait pour NaCl.

IV.1 - DEFINITION DES DONNEES EXISTANTES.

Les données existant sur les sels de potassium sont assez réduites. Nous trouvons dans la publication de L. Brewer (réf. 28) des données pour KCl jusqu'à 1500°K, dans le travail de H.P. Tripp et B.W. King (réf. 42) des données sur K₂O jusqu'à 1100°K et sur l'équilibre IV-a :



jusqu'à 1300°K ; enfin, dans la note ANL 5750 d'A. Glassner (réf. 36) nous trouvons des données sur K₂O jusqu'à 2500°K, fort voisines de celles de Tripp et King.

L'ensemble de ces valeurs est représenté sur le graphique 11, et donné sur le tableau IV-A.

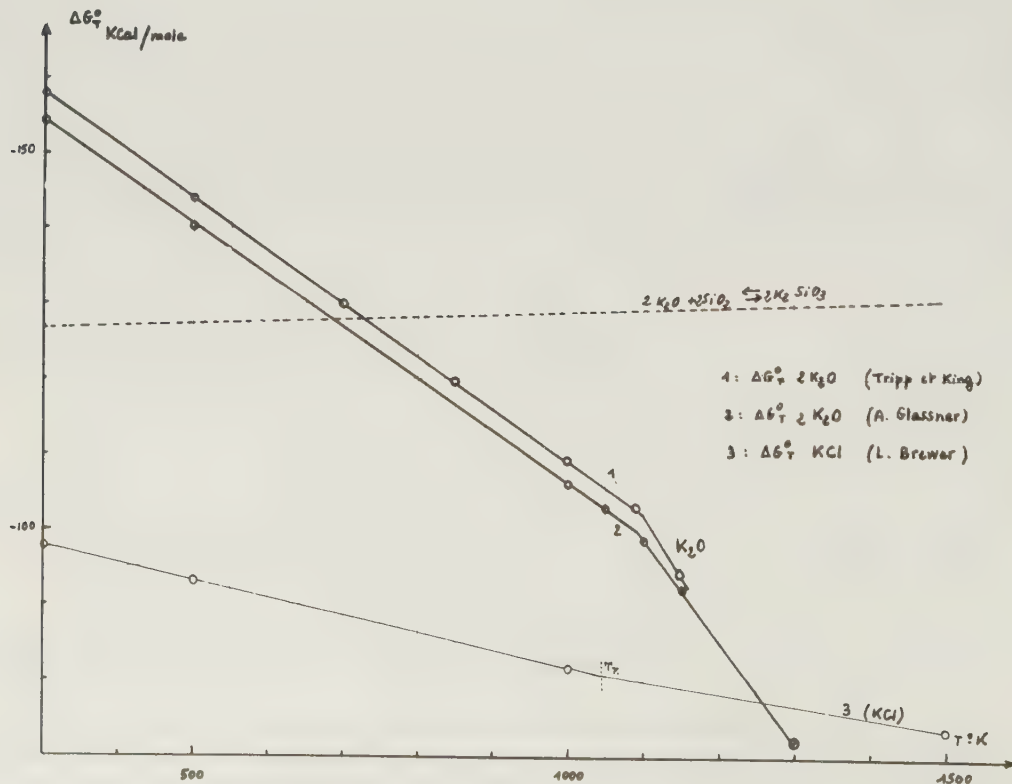
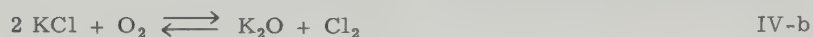


TABLEAU IV-A

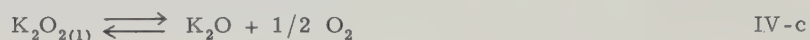
T	298	500	700	850	1000	1090	1100	1150	1300
$\Delta G_{T \text{ } 2K_2O}^{\circ}$ Tripp and King	-158	-144	-130	-120	-109	-103		-94	
$\Delta G_{T \text{ } 2K_2O}^{\circ}$ A. Glassner	-154	-140			-106		-98	-92	-72
ΔG_T° IV-a	-127		-128				-129		-130

IV.2 - EQUILIBRE D'OXYDATION DU CHLORURE DE POTASSIUM EN PRESENCE D'OXYGENE.



Il faut remarquer tout d'abord que dans un tel équilibre, l'oxyde dont nous devons admettre la formation n'est pas K_2O . Si l'équilibre pouvait se faire, nous aurions formation de $\text{K}_2\text{O}_2 + \text{KO}_2$ à basse température. Cependant, dès la fusion de K_2O_2 (490°), celui-ci commence à se dissocier en redonnant K_2O .

(A 650°C, la pression de dissociation de l'équilibre :



est de 115 mm Hg (réf. 120)).

Comme c'est à haute température que l'équilibre peut devenir possible et par conséquent nous intéresse, nous pouvons donc conduire les calculs comme si c'était K_2O qui se formait. Ceux-ci sont résumés sur le tableau IV-B.

TABLEAU IV-B

T	298	400	600	800	1000	1200	1500
$\Delta G_{T \text{ KCl}}^{\circ}$ (Brewer)	-97,8		-91	-86,2	-81,6	-77	-73,5
$2 \Delta G_{T \text{ KCl}}^{\circ}$	-195,6	-191,0	-182	-172,4	-163,2	-154	-147,0
$\Delta G_{T \text{ K}_2\text{O}}^{\circ}$ (Glassner)	-77	-73,7	-66,7	-60	-54,5	-42,5	-29
ΔG_T°	+118,6	+117,3	+115,3	+112,4	+108,7	+111,5	+118
4,57 T	1361,9	1828	2742	3656	4570	5484	6855
$\log K_p^{\circ} (b)$	-87,1	-64,17	-42,0	-30,74	-23,78	-20,33	-17,21
$10^3 \times \frac{1}{T}$	3,36	2,5	1,665	1,250	1	0,834	0,666

Nous remarquons que ΔG_T° varie assez peu pour cet équilibre, par conséquent nous aurions pu avec une bonne approximation calculer $\log (K_p^{\circ})_T$ par la formule de NERNST.

$$\log K_p^{\circ} \simeq - \frac{\Delta G_{298}^{\circ}}{4,57 T}$$

L'équilibre apparaît encore plus difficile pour KCl que pour NaCl.

$$(\log K_{p1000}^{\circ} \text{ NaCl} = -19,10, \log K_{p1000}^{\circ} \text{ KCl} = -23,78)$$

Nous examinerons plus loin, et simultanément pour le cas des quatre alcalins, l'équilibre à haute température.

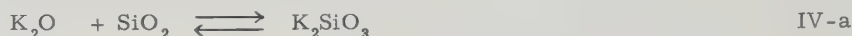
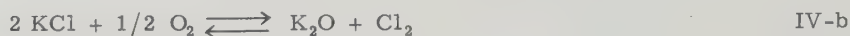
IV.3 - EQUILIBRE D'OXYDATION DU CHLORURE DE POTASSIUM EN PRESENCE DE SILICE ET D'OXYGENE.

Le calcul n'est pas possible pour l'alumine et pour le métakaolin. Nous connaissons ΔH_{298}° pour l'aluminosilicate de potassium, mais aucune donnée sur la chaleur spécifique et ses variations avec la température n'a pu être trouvée. Enfin, aucune donnée à notre connaissance, n'existe pour l'aluminate de potassium. Le calcul, a donc été fait dans le cas de la silice, Tripp et King donnant quelques résultats sur K_2SiO_3 .

La réaction s'écrit :



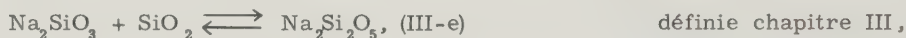
Pour le calcul, nous pouvons la décomposer en :



nous connaissons l'énergie libre de la réaction IV-a. Elle a été définie dans le tableau IV-A. Mais il ne faut pas oublier l'influence bénéfique de l'addition de silice suivant la réaction.



Nous admettrons que l'énergie libre de (e) est la même que celle de la réaction :



ce qui doit être juste avec une assez bonne approximation. Cette énergie libre a été déterminée dans le chapitre III, page 30, d'où le calcul qui suit :

TABLEAU IV-C

T	298	400	600	800	1000	1200	1500
$(\Delta G_T^{\circ}) \text{ (b)}$	+118,6	+117,3	+115,3	+112,4	+108,7	+111,5	+118
$(\Delta G_T^{\circ}) \text{ (a)}$	- 63,5	- 63,6	- 63,9	- 64,1	- 64,4	- 64,8	- 65,4
$\Delta G_T^{\circ} \text{ (d)}$	+ 55,1	+ 53,7	+ 51,4	+ 48,3	+ 44,3	+ 46,7	+ 52,6
$\log K_p^{\circ} \text{ (d)}$	- 40,46	- 29,37	- 18,74	- 13,21	- 9,69	- 8,51	- 7,67
$\log K_p^{\circ} \text{ (e)}$	7,55	6,86	4,40	3,62	3	2,73	2,37
$\log K_p^{\circ} \text{ (d + e)}$	- 32,91	- 22,51	- 14,34	- 9,59	- 6,69	- 5,78	- 5,30

Comme pour l'oxydation sans accepteur, KCl réagit plus faiblement en présence de silice que NaCl.

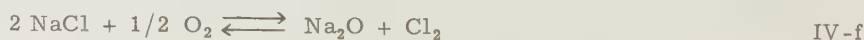
En effet :

$$\log K_{p1000}^{\circ} KCl = - 6,69, \log K_{p1000}^{\circ} NaCl = - 2,85$$

IV.4 - EXTENSION DES RESULTATS AUX AUTRES ALCALINS.

IV.4.1 - Prévisions à basse température.

Comme nous l'avons montré précédemment, la variation de l'énergie libre avec la température pour les réactions du type :



est assez faible.

Nous pouvons calculer $\log K_{p(1000)}^{\circ}$ pour KCl et pour NaCl par la formule de NERNST, et comparer au résultat réel,

$$\left(\text{d'après NERNST } \log K_{p(T)}^{\circ} \simeq - \frac{\Delta G_{298}^{\circ}}{4,57 T} \right)$$

ce qui revient à négliger l'influence des chaleurs spécifiques. Comme le montre le tableau ci-dessous, la différence observée reste assez faible.

	$\log K_{p(1000)}^{\circ}$ NERNST	$\log K_{p(1000)}^{\circ}$ A. GLASSNER
NaCl	$10^{-20,6}$	10^{-19}
KCl	10^{-26}	10^{-24}

Nous pouvons donc considérer pour chaque alcalin l'équilibre d'oxydation conduisant à la formation des oxydes M_2O , M_2O_3 , M_2O_2 , MO_2 , et, connaissant les ΔG_{298}° pour chacun d'eux (A. Glassner), calculer pour la formule de NERNST une valeur approchée de $\log K_{p(1000)}^{\circ}$ pour l'équilibre d'oxydation.

Les valeurs données par Glassner pour ΔG_{298}° sont les suivantes :

	Li	Na	K	Rb	Cs
2 MCl	-183,6	-183,8	-195,4	-197,6	-199,2
M_2O	-133,8	-89,9	-77	-69,8	-63,7
M_2O_2	-138,1	-107,1	-102,5	-85,5	-81,9
M_2O_3	X	X	-113	-99,5	-91,6
2 MO_2	X	-104	-113,8	-105,4	-103,6

d'où le calcul de ΔG_{298}° :

$$(\Delta G_{298}^{\circ})_{\text{réaction}} = (\Delta G_{298}^{\circ})_{M_2O} - 2 (\Delta G_{298}^{\circ})_{MCl}$$

Ce $(\Delta G)_{\text{réaction}}$ nous permet de déterminer $\log K_{p(1000)}^{\circ}$ par la formule de NERNST. Les résultats sont les suivants :

$K_{p(1000)}^{\circ}$ pour une réaction donnant		Li	Na	K	Rb	Cs
	M_2O	$10^{-10,9}$	$10^{-20,5}$	10^{-26}	10^{-28}	$10^{-29,3}$
	M_2O_2	10^{-10}	$10^{-16,8}$	$10^{-20,2}$	$10^{-24,5}$	$10^{-25,7}$
	M_2O_3			10^{-18}	$10^{-21,5}$	$10^{-23,5}$
	2 MO_2		$10^{-17,5}$	10^{-18}	10^{-20}	10^{-21}

Nous pouvons tirer de ce tableau les conclusions suivantes: La réaction d'oxydation donnera d'autant plus facilement des oxydes supérieurs que le poids atomique du métal augmente.



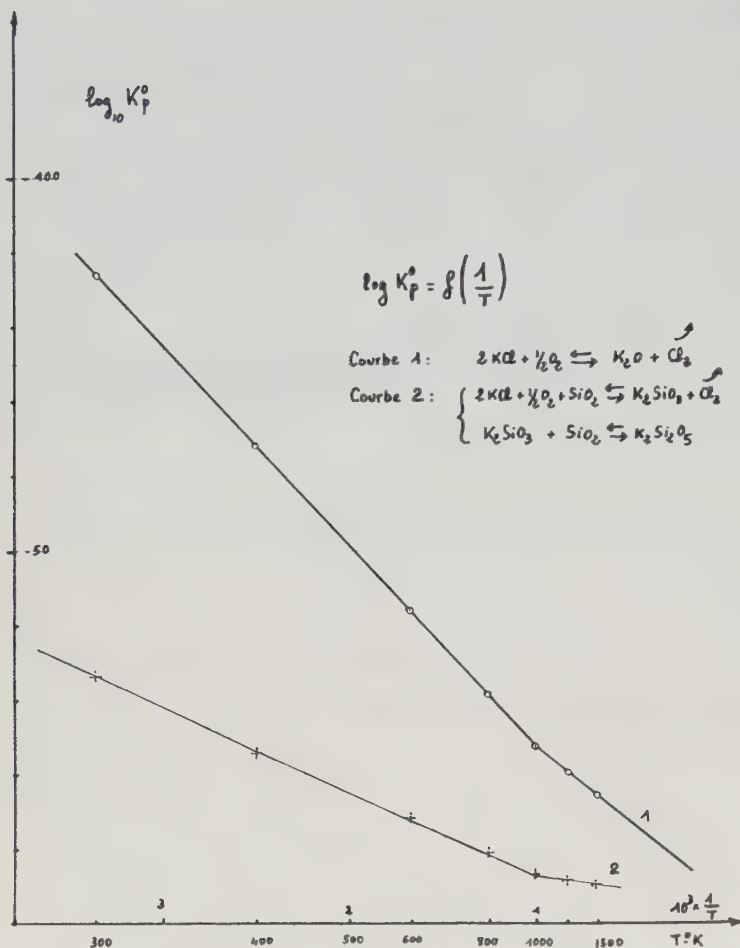
D'autre part, même en admettant la dissociation ultérieure des oxydes supérieurs en M_2O , la facilité de la réaction décroît toujours dans le sens :



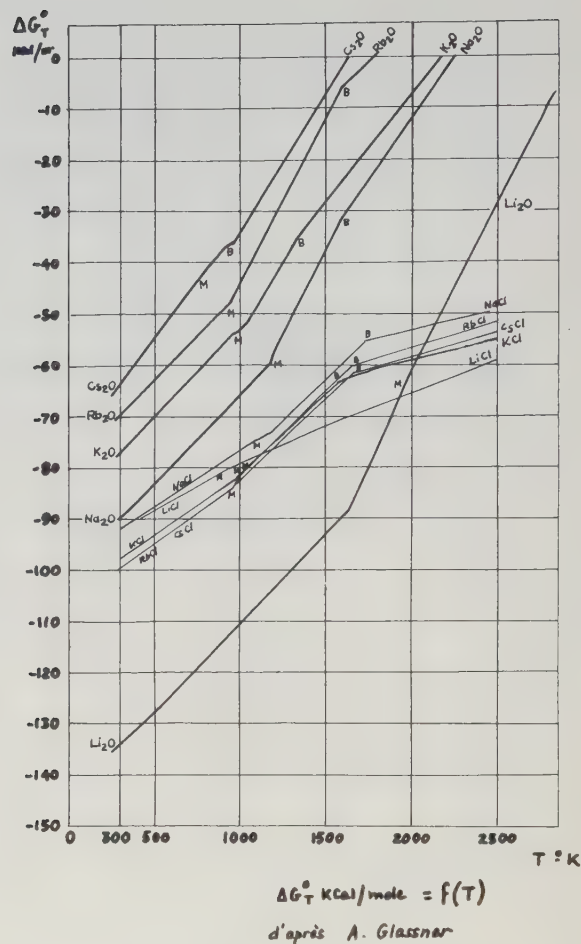
Ce qui est en accord par exemple avec les travaux de Briner et Roth (réf. 10).

IV.4.2 - Prévision à haute température.

Nous avons reproduit sur le graphique n° 13 les courbes $\Delta G_T^{\circ} = f(T)$ pour les oxydes et les chlorures alcalins, tirées de la note ANL 5750 d'A. Glassner.



Graphique n° 12



Graphique n° 13

Exception faite pour Li_2O qui semble plus stable à haute température, les oxydes alcalins du potassium, du rubidium et du césium sont déjà décomposés à des températures relativement basses :

à 2250°K, décomposition notable pour Na_2O

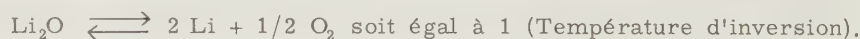
2150°K, décomposition notable pour K_2O

1750°K, décomposition notable pour Rb_2O

1650°K, décomposition notable pour Cs_2O

alors que les chlorures ont des stabilités sensiblement égales.

Dans l'ouvrage de L.V. Gurvich (réf. 40) nous trouvons une température de 3300°K pour que le K_p^0 de l'équilibre :



de même pour LiO , la température d'inversion est de 3200°K environ, et à cette température, l'équilibre :



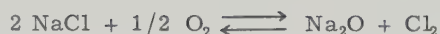
LiCl est donc le chlorure alcalin avec lequel nous avons le plus de chances d'obtenir du chlore par passage dans un plasma d'oxygène.

L'équilibre semble impossible pour $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{RbCl} - \text{CsCl} -$

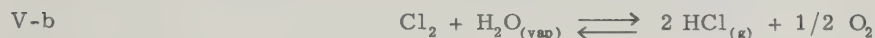
CHAPITRE V

COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS POUR L'OXYDATION A CEUX OBTENUS POUR L'HYDROLYSE DU CHLORURE DE SODIUM

V-a - A la réaction d'oxydation :



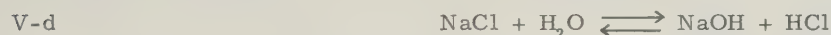
nous pouvons ajouter l'équilibre d'oxydation de la vapeur d'eau par le chlore, appelé équilibre de DEACON :



nous obtenons la réaction d'hydrolyse :



En l'absence d'accepteur, il faudrait également considérer la réaction d'hydratation de l'oxyde de sodium de sorte que l'on arrive à l'équation :



D'un point de vue pratique, cette réaction est difficilement réalisable car fortement déplacée vers la gauche. Nous ne pouvons pas calculer l'équilibre sans tenir compte de V-d et aucune donnée n'existant à haute température pour NaOH, le calcul ne pourra être fait qu'en présence d'un accepteur.

V.1 - EQUILIBRE DE DEACON.

Nous étudions cet équilibre à l'aide des données de Mauras dont les références sont les suivantes :

Cl_2 et O_2 : définies chapitre II

HCl - réf. 32, 33, 58

H_2O - réf. 58, 32, 30

l'équation s'écrit :



nous avons :

$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{Cl}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

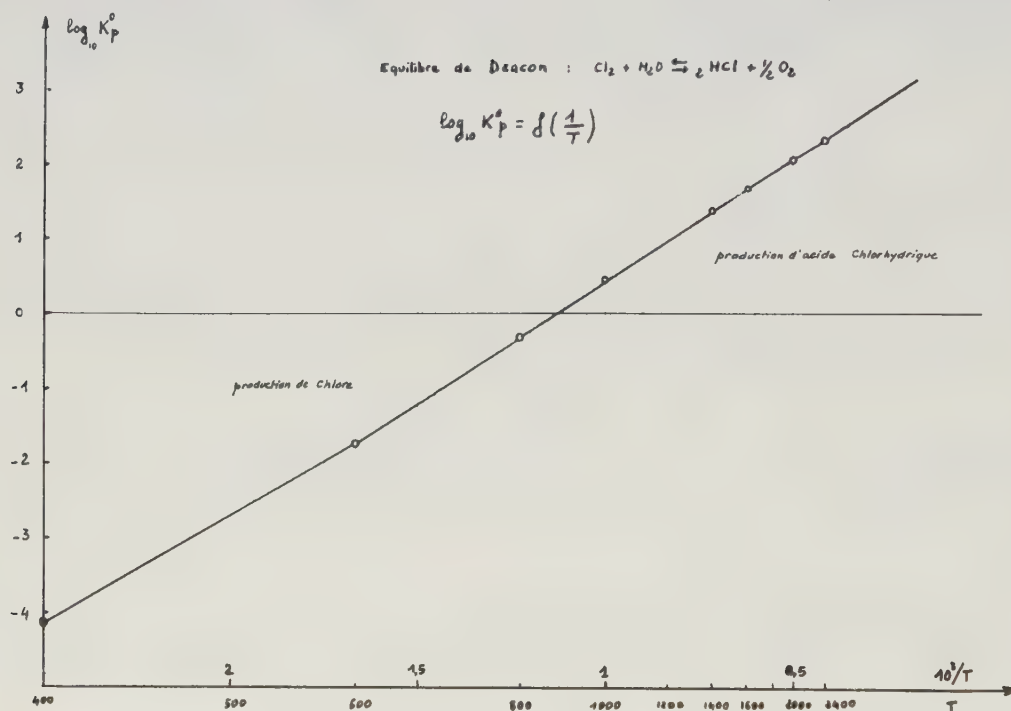
et :

$$\log K_p^0 = 2 f_{\text{T HCl}}^0 + 1/2 f_{\text{T O}_2}^0 - f_{\text{T Cl}_2}^0 - f_{\text{T H}_2\text{O}}^0$$

le calcul est effectué sur le tableau V-A et la courbe $\log K_p^o = f(1/T)$ est représentée sur le graphique n° 14.

TABLEAU V-A

$f_T^o \backslash T$	400	600	800	1000	1400	1600	2000	2400
$2 f_T^o \text{HCl}$	43,69	36,154	32,650	30,71	28,762	28,25	27,664	23,396
$1/2 f_T^o \text{O}_2$	5,372	5,498	5,634	5,761	5,978	6,073	6,241	6,384
$f_T^o \text{H}_2\text{O}$	41,773	31,236	26,281	23,408	20,304	19,398	18,222	15,527
$f_T^o \text{Cl}_2$	11,689	11,990	12,302	12,584	13,064	13,270	13,632	13,942
$\log_{10} K_p^o$	- 4,125	- 1,574	- 0,299	+ 0,473	+ 1,372	+ 1,654	+ 2,049	+ 2,311
$10^3/T$	3,36	1,665	1,225	1	0,715	0,626	0,5	0,418



Graphique n° 14

en-dessous de 900°K environ, la forme stable est Cl_2 . Au-dessus (donc dans le domaine thermique où la réaction peut se produire) la forme stable est HCl . Donc l'hydrolyse se fera plus facilement que l'oxydation, à partir de 600°C.

V.2 - EQUILIBRE D'HYDROLYSE DU CHLORURE DE SODIUM EN PRESENCE D'UN ACCEPTEUR.

A l'aide des résultats du paragraphe V-1, et de ceux obtenus dans le chapitre III, nous pouvons calculer ΔG_T^o pour les réactions d'hydrolyse. Les résultats sont donnés dans le tableau V-B ci-après.

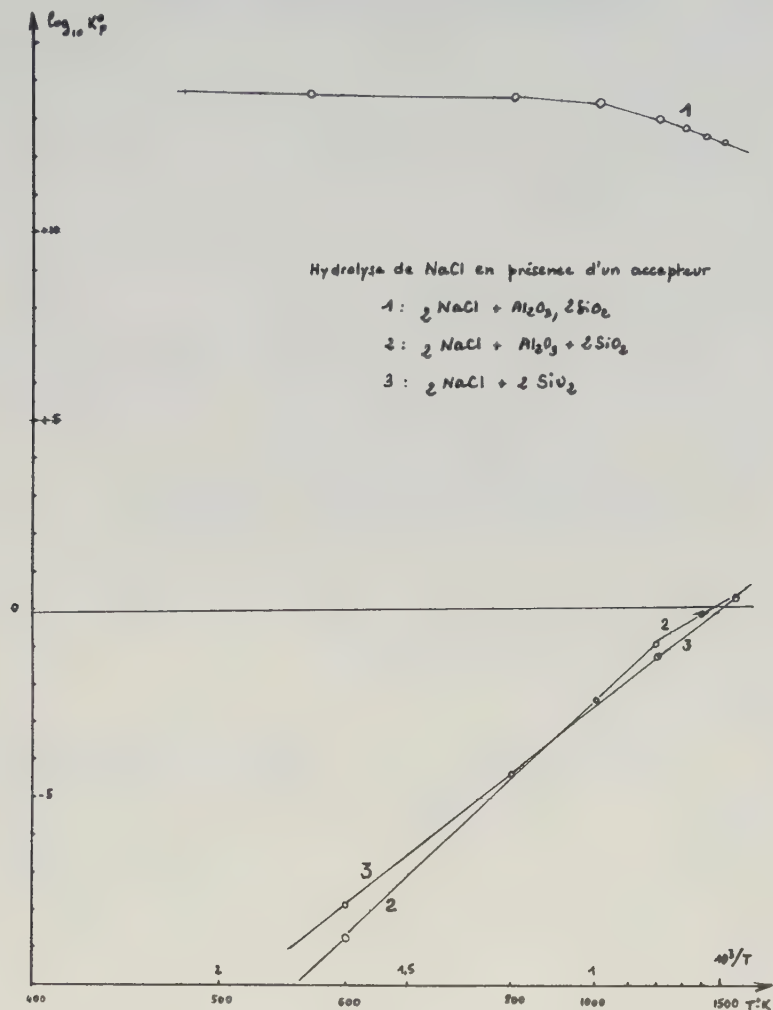
TABLEAU V-B

		Composition du mélange	T									
			400	600	800	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
$\log_{10}$ pour	{	$2 \text{ NaCl} + 2 \text{ SiO}_2$	-14,868	- 7,90	- 4,435	- 2,377		- 1,18		- 0,008		+0,388
		$2 \text{ NaCl} + \text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{ SiO}_2$	+15,475	+13,726	+13,701	+13,573	+13,150	+13,110	+12,950	+12,620	+12,57	
		$2 \text{ NaCl} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{ SiO}_2$	-15,325	- 8,774	- 4,399	- 2,367		- 0,79		- 0,06		

La réaction se fait sensiblement aussi bien pour SiO_2 que pour un mélange alumine-silice.

Pour le kaolin cependant, la réaction est toujours totale et, comme pour l'oxydation, seules les considérations cinétiques sont à envisager.

L'ensemble des courbes est représenté sur le graphique n° 15.



Graphique n° 15

On voit que dès 1200°C la réaction pourra théoriquement se faire avec la silice et le mélange alumine silice, alors que cela n'était pas possible dans le cas de l'oxydation.

1e PARTIE - CONCLUSION.

La réaction d'oxydation des chlorures alcalins par l'oxygène de l'air est thermodynamiquement impossible en l'absence d'un accepteur.

En présence d'alumine ou de silice, ou du mélange des deux, la constante d'équilibre est plus favorable mais encore trop négative.

Cependant le métakaolin, en raison de sa très grande chaleur de formation, paraît être thermodynamiquement l'accepteur idéal. La réaction est toujours possible et elle s'effectuera avec de bons rendements, si nous pouvons déterminer expérimentalement une température où la vitesse de la réaction d'oxydation l'emporte nettement sur la vitesse de volatilisation du chlorure alcalin.

BIBLIOGRAPHIE DE LA PREMIÈRE PARTIE

- (28) L. BREWER et al. - Thermodynamic. LL. Quill Ed. Mc Graw Hill Book Co. New York NY . 1950 p. 6
- (29) H. MAURAS - Tables, MASSON et Cie (1959)
- (30) National Bureau of Standards, Circular 500, Fév. 1952
- (31) K.K. KELLEY - U.S. Bur. Mines Bull. 371-1934
- (32) K.K. KELLEY - U.S. Bur. Mines Bull. 434-1940
- (33) BICHOWSKY et ROSSINI - Reinhold, New York 1936
- (34) K.K. KELLEY - U.S. Bur. Mines Bull. 383, 1935
- (35) KUBACHEWSKY et EVANS - Butterworth Springer Ltd, London 1951
- (36) ALVIN GLASSNER - The Thermochemical Properties of Oxydes, Fluorides and Chlorides to 2500°K ANL, 5750-US. At. En. Comm.
- (37) National Bureau of Standards, rev. Circular 500, July 1961
- (38) K.K. KELLEY - U.S. Bur. Mines Bull. 476, 1949
- (39) R.L. WILKINS - J. of Chem. and Eng. Data, 5, 3 337-42 1960
- (40) L.V. GURVICH, G.A. KHATCHKURUZOF et al. - Akad. Sci. SSSR. Moscou 1962
- (41) R. STULL et G. SINKE - Num 18 Am. Chem. Soc. 1956
- (42) H.P. TRIPP et B.W. KING - J. of the Am. Cer. Soc. 38, 12 432-37 (1955)
- (43) H.T. GRIMLEY et J.L. MARGRAVE - J. Phys. Chem. 64, 1763-4 (1960)
- (44) M.S. CHANDRASEKHARAIHAH, H.T. GRIMLEY et J.L. MARGRAVE - J. Phys. Chem. 63, 1505-6 (1959)
- (45) P.W. GILLES et J.L. MARGRAVE - J. Phys. Chem. 60, 1333-4 (1956)
- (46) S.A. RICE et W. KLEMPERER - J. Chem. Phys. 34, 558 (1961)
- (47) T.A. MILNE, H.M. KLEIN et D. CUBICIOTTI - J. Chem. Phys. 28, 718 (1958)
- (48) L. BREWER et J.L. MARGRAVE - J. Chem. Phys. 59, 421-5 (1955)
- (49) L. BREWER et J.L. MARGRAVE - US. At. Energ. Comm. UCRL 1864, 223 (1952)
- (50) L. BREWER et D.F. MASTIK - J. Am. Chem. Soc. 73, 2045-50 (1951)
- (51) I.V. VEITS et L.V. GURVICH - Doklady. Akad. Nauk. SSSR, 116, 811 (1957)
- (52) K.K. KELLEY et al. - US. Bur. Mines. Rept. Inwest. 4955, 21 pp (1953)
- (53) F.C. KRACEK, K.J. NEUVONEN et G. BURLEY - J. Wash. Akad. Sci. 41, 473 (1951)
- (54) P.P. BUDNIKOV et O.P. MCHEDLOV PETROSYAN - Doklady Akad. Nauk. SSSR, 134, 349 (1960)
- (55) L. BREWER - Chem. Rev. 52, -1 (1953)
- (56) J.P. COUGHLIN - J. Am. Chem. Soc. 79, 2397 (1957)
- (57) BLUMENTHAL - Roczn. Chem. Polska, 12, 125 (1932) Ibid. Bull. Acad. Pol. A-505 (1933)
- (58) BRYANT - Ind. Engng. Chem. 25, 822 (1933)

DEUXIÈME PARTIE
ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE VI

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE ET DES MÉTHODES ANALYTIQUES UTILISÉES

VI.1 - APPAREILLAGE MOYENNES TEMPERATURES (1200).

Comme le montre la figure 1 ci-après, l'appareillage moyennes températures est constitué principalement d'un groupe de deux fours. L'un est réglé de 600 à 1200°C : c'est un four classique

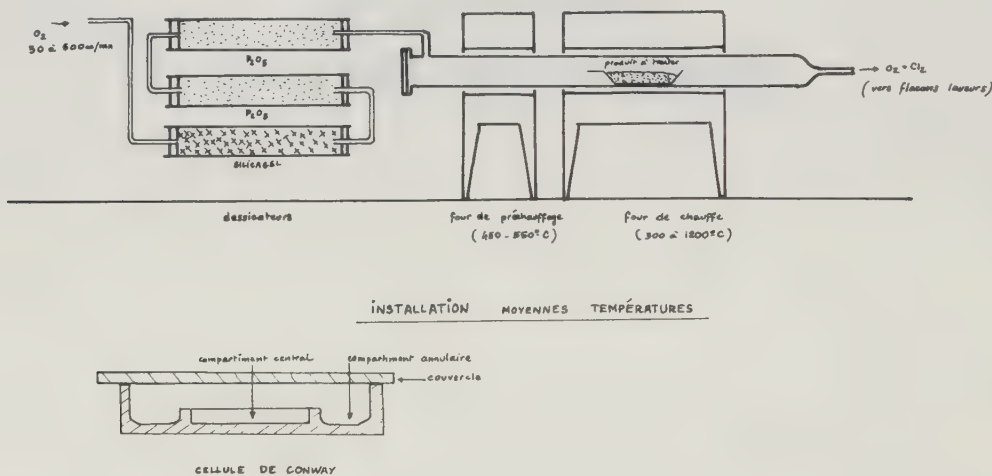


Fig. 1

à résistance de nickel chrome, l'autre sert au préchauffage des réactifs, sa température restant fixée entre 400 et 550°C.

L'oxygène utilisé est un oxygène technique. Il passe dans un tube contenant du silicagel, dans des tubes à anhydride phosphorique, dans un flacon de contrôle à P_2O_5 , puis est injecté dans le tube laboratoire sous un débit compris entre 50 et 300 cc/mn.

Le tube laboratoire est en silice entièrement vitrifiée. A sa sortie, nous disposons un flacon de garde et deux flacons laveurs à plaque frittée contenant une solution de soude environ normale, chargée d'absorber le chlore.

VI.2 - APPAREILLAGE HAUTES TEMPERATURES (1200-1700°C).

La partie essentielle de notre appareillage est le four type A 704, réalisé par la maison DANOU. La résistance chauffante est constituée d'une bande de rhodium fritté, et la température d'emploi peut être poussée à 1850°C.

Le tube laboratoire est en alumine étanche DESMARQUEST qualité A.F.B. Cette alumine très pure (99,5 %) permet une température maximum d'emploi de 1950°C.

Au tube laboratoire se raccordent deux embouts en quartz, par l'intermédiaire d'un rôdage plat.

Le montage ainsi réalisé, représenté sur la figure n° 2, permet le raccordement à une série de flacons laveurs, et par là ; l'étude de la réaction dans les mêmes conditions qu'à une température plus basse.

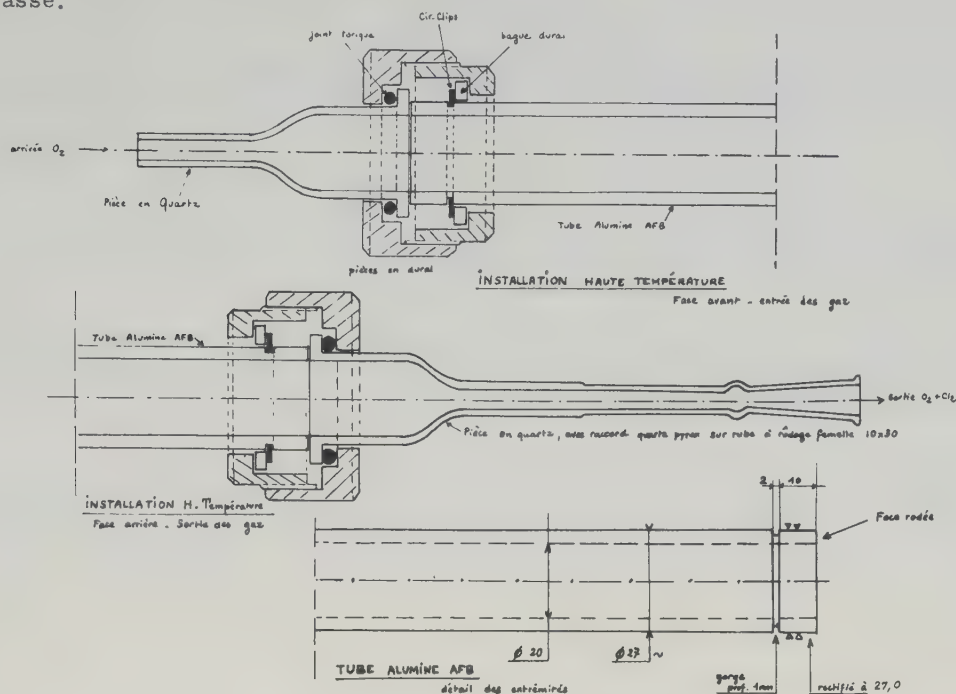


Fig. 2

VI.3 - METHODES ANALYTIQUES UTILISEES.

Nous effectuons la plupart des essais avec 1/200 mole NaCl, en présence d'une quantité variable d'accepteur.

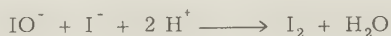
Le produit réagissant est disposé dans une nacelle en alumine AFB, la quantité utilisée étant de 1 à 2 g environ. Après réaction, les flacons laveurs sont vidés et rincés, et leur volume liquide est amené à 500 cc exactement. La solution contient du chlore, du chlorure de sodium dissous, et éventuellement de l'acide chlorhydrique.

VI.3.1 - Dosage du chlore.

Une prise d'essai de 50 cc est traitée par l'iodeure de potassium puis acidifiée par HCl. Le chlore réagit tout d'abord sur l'iodeure en milieu alcalin.



puis l'hypiodite est décomposé en milieu acide :



l'iode libéré est dosé par le thiosulfate de sodium :

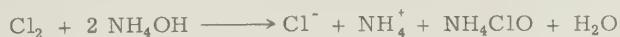


qui est oxydé à l'état de tétrathionate pendant que l'iode est réduit en iodure incolore.

VI.3.2 - Dosage chlore + chlorure + HCl.

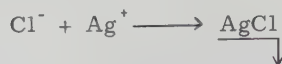
On prélève une prise d'essai de 50 cc que l'on fait bouillir en présence d'ammoniaque.

Au terme d'une série de réactions, le chlore est réduit en chlorure suivant les équations :

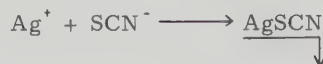


La solution est neutralisée puis tamponnée par le mélange acide acétique-acétate de sodium, à PH 5,5 environ.

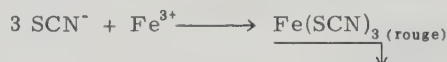
On ajoute alors un excès de nitrate d'argent de titre connu de façon à précipiter tout les ions Cl^- .



l'excès de nitrate d'argent est dosé par le thiocyanate de sodium en présence de quelques gouttes d'alun ferrique :



en fin de dosage la solution se colore en rouge par formation de thiocyanate ferrique :



Cette méthode peut être utilisée pour doser le chlorure restant dans les nacelles après réaction. Il suffit de broyer finement le produit et de traiter par l'eau bouillante. On filtre et on dose le chlorure en présence de tampon acétique.

VI.3.3 - Méthode de microdiffusion de CONWAY.

Cette méthode est décrite en détail dans l'ouvrage de Conway (réf. 59) et utilisée au laboratoire de recherches de la SECPIA. La cellule de microdiffusion de Conway est représentée en bas de la figure 1 ; sa forme est étudiée de façon à permettre les échanges gazeux les plus rapides entre les deux compartiments de la cellule.

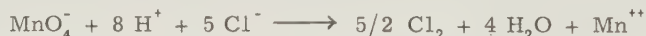
On place dans la chambre torique périphérique 1 cc de la solution à analyser. Comme nous utilisons 1/200 mol.g NaCl, nous retrouvons au maximum, après réaction, cette quantité globale de chlore plus chlorure, dissoute dans 500 cc de soude normale.

Pour une prise d'essai de 1 cc, nous aurons donc 10^{-5} at.g $\text{Cl}^- + \text{Cl}_2$ par cc. L'oxydation dans la cellule de Conway des ions Cl^- , nous permettra d'obtenir au maximum 10^{-5} at.g. Cl^0 par cc, correspondant dans un dosage iodométrique à 1 cc de thiosulfate N/100.

Dans la cellule centrale nous plaçons 1 cc d'une solution à 100 g/l d'iode de potassium, puis dans la cellule périphérique, nous disposons quelques cristaux de permanganate de potassium. Le couvercle rôdé est mis en place en laissant cependant un léger interstice. L'étanchéité est obtenue en garnissant la plaque rôdée d'un mélange paraffine-huile de paraffine qui n'absorbe pas le chlore.

A l'aide d'une pipette à bout cassé, nous versons rapidement 1 cc d'acide sulfurique RP dans la chambre périphérique, et la cellule est alors soigneusement obturée.

On la laisse reposer pendant deux heures au cours desquelles le mélange sulfopermanganique oxyde les ions Cl^- en chlore, suivant l'équation :



le chlore diffuse dans la cellule centrale où il libère quantitativement de l'iode.

L'iode libéré est ensuite dosé à l'aide d'une microburette en suivant la décoloration du compartiment central sur fond blanc, les indicateurs colorés classiques (α Naphtoflavone ou Empois d'amidon) ne convenant pas à d'aussi faibles traces.

VI.3.4 - Dosage par mesures pondérales.

La méthode décrite ci-dessus n'est pas satisfaisante lorsqu'on veut évaluer le pourcentage exact de chlorure de sodium volatilisé, une grande partie de celui-ci se condensant dans le tube laboratoire (ce qui conduirait au lavage de celui-ci après chaque essai, d'où une perte de temps assez importante).

Nous avons donc mis au point une méthode pondérale qui interprète la perte de poids des nacelles comme étant due à deux facteurs :

- passage de l'état 2NaCl à l'état Na_2O
- volatilisation d'un excès de chlorure de sodium.

La combinaison des deux conduit à une évaluation assez précise du pourcentage de chlorure de sodium volatilisé et par là, du rendement réel en chlore. La méthode sera exposée ultérieurement en détail.

CHAPITRE VII

ÉTUDE DE LA KAOLINITE ET DE SES PRODUITS DE TRANSFORMATION

Depuis la publication de Le Chatelier (1887 - réf. 60), de nombreux auteurs se sont penchés sur les problèmes posés par la kaolinite et ses transformations, mais cependant, à en juger par leurs opinions souvent contradictoires, aucun n'est arrivé dans son étude à une certitude absolue.

La kaolinite est constituée principalement par un silicate d'aluminium hydraté de formule brute théorique $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. On la considère d'autant plus pure qu'elle contient moins d'oxyde de fer, la teneur en ce dernier étant généralement inférieure à 1 % alors qu'elle peut atteindre 5 à 6 % dans les argiles.

Nous pouvons comparer ci-dessous quelques analyses.

nature	perte au feu	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Kaolins bretons, (réf. 71)	11,8 13	48,8 46,1	37,3 38,8	0,3 0,2	1,3 0,7	0,3 0,2	0,2 0,2	1,5 0,8	0,99 0,08
kaolin de l'Allier (réf. 71)	12,18	46,4	38,4	0,01	0,6	0,2	0,17	2,11	0,14
Kaolin de Zettlitz (réf. 65)	{ 13,31	46,27	39,36		0,74			0,20	
		$\text{CaO} + \text{TiO}_2 + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} = 0,12$							

Lorsque l'on chauffe un échantillon de kaolinite, on constate entre 500 et 550°C qu'il se produit une réaction endothermique au cours de laquelle le kaolin perd la plus grande partie de son eau de formation.

Plus haut, à 925°C, nous observons une première réaction exothermique assez rapide. Enfin, entre 1050 et 1100°C, le produit subit une nouvelle transformation, accompagnée d'une réaction exothermique plus diffuse.

Le terme final de cette série de transformations est une mullite bien cristallisée, accompagnée de cristobalite.

On montre, par des observations au microscope électronique entre autres, qu'il existe une continuité structurale entre la kaolinite et le produit obtenu à 1400°C, les monocristaux de kaolinite gardant leur contour hexagonal.

VII.1 - LE PROBLEME DU METAKAOLIN.

Le problème principal posé aux chercheurs par ce matériau est cependant la structure exacte du produit de déshydratation de la kaolinite, appelé métakaolin.

En 1887, Le Chatelier (60) sur la base de l'analyse thermique, et à partir d'une étude sur la dissolution acide de l'alumine provenant de la kaolinite écrivait :

"On voit ... que le dégagement de chaleur observé lors de la cuisson des argiles ... doit être attribué à la transformation moléculaire de l'alumine ... Cette alumine libre qui n'existe primitivement pas dans l'argile, résulte de la décomposition de cette dernière au moment de sa déshydratation".

Mellor et Holdcroft (61) comparant la structure moléculaire du métakaolin et de l'alumine hydratée concluent "La kaolinite, aux températures approchant 550°C, se décompose en silice libre, alumine libre et eau".

De nombreuses études ultérieures montrent cependant que ce "mélange d'oxydes" ne se comporte pas comme deux oxydes dans un mélange normal. Tout d'abord, le composé siliceux est insoluble dans les solutions bouillantes de carbonate de sodium. Ce phénomène très étonnant, puisque la silice serait dans ce "mélange" sous une forme très dispersée, est cité par de nombreux auteurs (62 et 64 entre autres).

Colegrave et Rigby (63) 1952, montrent que si on dissout préalablement l'alumine par traitement acide, la silice devient alors soluble dans les solutions bouillantes de carbonate de sodium.

Enfin W.L. De Keyser (65) 1957 chauffant du métakaolin et de la chaux vers 900°C observe, la formation de gehlénite $Al_2O_3, 2 SiO_2, 2 CaO$, alors qu'en chauffant ensemble les trois oxydes, il n'y a pas formation du composé ternaire. Ceci semble indiquer que dans le métakaolin, SiO_2 et Al_2O_3 sont encore suffisamment liés pour réagir en bloc.

Les travaux récents de W.L. De Keyser et de G.W. Brindley et M. Nahakira (66, 67, 68, 1959) montrent une continuité structurale entre la kaolinite et le métakaolin, et entre ce dernier et les phases formées à haute température.

La kaolinite, dont l'étude cristallographique est rendue difficile par la présence de nombreuses impuretés, est un composé cristallisant dans le système triclinique, formé d'un réseau en deux couches dont le motif cristallin est représenté figure 3. Une couche de tétraèdres SiO_4 est rattachée par liaisons oxygène à une couche du type "hydrargillite" où l'aluminium se trouve au centre d'une cellule octaédrique formée par les ions OH^- et les ions O^{2-} .

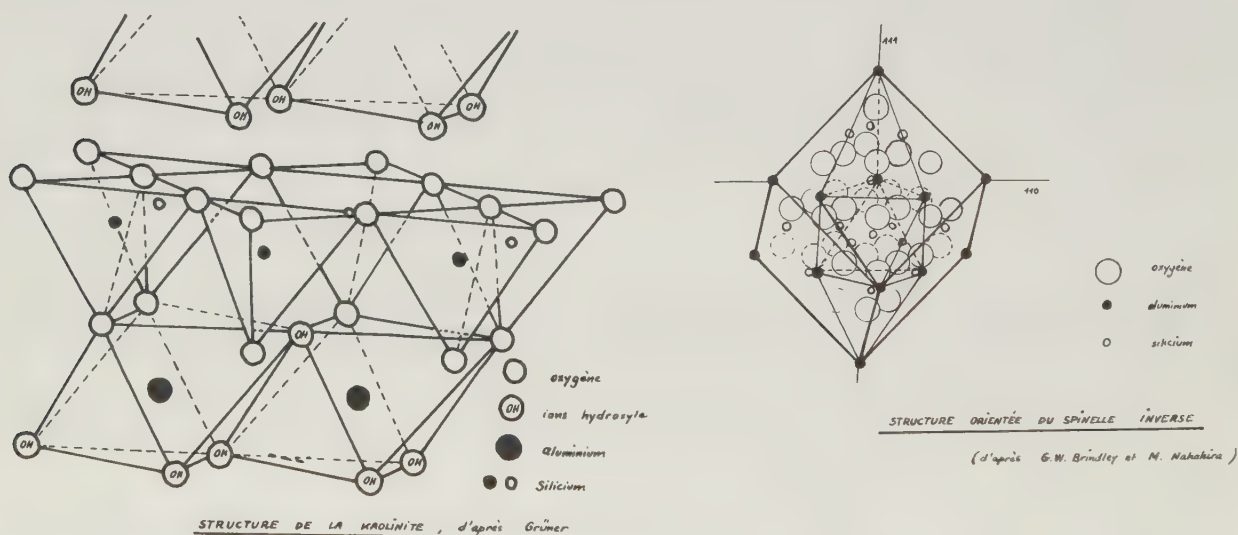


Fig. 3

Après déshydratation de la kaolinite et formation de métakaolin, il ne reste plus que trois raies plus ou moins importantes du réseau de la kaolinite :

020	d = 4,45
110	d = 4,17 à 4,25
200	d = 2,58 à 2,55

Ces plans correspondent au réseau hexagonal de SiO_4 (W.L. De Keyser, réf. 65) et il est assez remarquable de noter que les réflexions correspondant aux plans [020] et [200] de la kaolinite se maintiennent jusqu'à la température de 950°C (voir la figure 4).

Il semble donc que dans le métakaolin le réseau SiO_4 garde sa stabilité alors que les ions aluminium se trouvent dans un désordre complet, les couches d'octaèdres $Al - O(OH)$ étant plus aisément modifiables que les couches de tétraèdres SiO_4 par le départ de l'eau.

La théorie de De Keyser se trouve d'ailleurs entièrement étayée par les observations de Brindley et Nahakira :

Si on effectue pour des monocristaux chauffés entre 490 et 850°C des diagrammes d'oscillation et de rotation autour des axes "a" et "b" de la kaolinite, on obtient le diagramme d'une structure hexagonale. Celui-ci peut être indexé à l'aide de paramètres a et b sensiblement équivalents à ceux de la kaolinite.

Par contre, les mêmes diagrammes effectués autour de l'axe "c" normal au plan de clivage, donnent des taches diffuses et continues sans qu'il y ait de périodicité. En conséquence, le métakaolin possède une structure bidimensionnelle dans le plan ab, mais absente de toute régularité dans la troisième dimension. La structure feuilletée de la kaolinite persiste donc, mais l'effondrement de ce feuillage détruit toute périodicité.

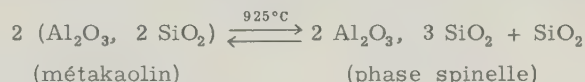
VII.2 - FORMATION DE LA PHASE SPINELLE.

Quand le métakaolin est chauffé vers 950° environ, il subit une violente réaction exothermique à 925°C puis est transformé en une phase cubique du type spinelle à haut degré d'orientation, de paramètre moyen $a = 7,886 \text{ \AA}$. Les diagrammes de rotation et d'oscillation que l'on peut établir laissent entrevoir également un faible diagramme résiduel du métakaolin et un très faible diagramme de poudre de la mullite tout juste discernable, ce qui montre la continuité existant dans cette série de transformations.

L'orientation de la phase cubique est particulièrement significative puisque son plan 110 est parallèle à l'axe b de la kaolinite et son plan 111 perpendiculaire (voir figure 3).

Nous retrouvons donc dans cette structure la périodicité normale au plan de clivage qui avait été perdue dans le métakaolin.

La composition cristallographique du spinelle donne la formule entière $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$. La formation de spinelle correspondrait donc au départ du 1/4 de la silice et s'écrirait :



VII.3 - FORMATION DE LA PHASE MULLITE ET DE CRISTOBALITE.

Un monocristal de kaolinite chauffé à 980°C présente un diagramme cubique de spinelle bien visible, mais rien n'est changé en ce qui concerne celui de la mullite et celui de la cristobalite.

A 1050°C, le diagramme cubique s'atténue et à 1100°C, il disparaît. Le domaine d'existence du spinelle est donc 925 à 1075°C.

La cristallisation de la mullite à 1050°C est clairement visible mais les diagrammes de poudre sont d'une qualité très médiocre (voir figure 4).

A 1100°C, la mullite est mieux cristallisée et, entre 1200 et 1400°C, sa cristallisation devient bien visible, accompagnée de celle de la cristobalite, avec disparition de la phase amorphe. Cependant, toute discussion sur le mécanisme de formation de la mullite est handicapée par l'absence de données précises sur sa structure et sur sa composition. La mullite est structuralement semblable à la sillimanite qui elle, est orthorhombique (Taylor réf. 69). La composition de la sillimanite est $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, et celle habituellement admise pour la mullite varie de $3 \text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{SiO}_2$ à $2 \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$.

Les paramètres de la mullite varient avec sa composition (Agrell et Smith, réf. 70) et ceux de la mullite obtenue à partir de métakaolin varient pour cette raison avec la température de calcination du kaolin :

T. Calc. 1200°C	T. Calc. 1300°C	T. Calc. 1400°C
V. maille = $167,65 \text{ \AA}^3$	V maille = $167,48 \text{ \AA}^3$	V maille = $167,31 \text{ \AA}^3$
a = $7,5479 \text{ \AA}$	a = $7,5442 \text{ \AA}$	a = $7,5412 \text{ \AA}$
b = $7,698_0$	b = $7,698_2$	b = $7,697_8$
c = $2,885_1$	c = $2,883_7$	c = $2,882_2$

DIAGRAMMES DEBYE SCHERRER D'UNE SERIE
D'ECHANTILLONS DE KAOLIN DE ZETTLITZ
CALCINES A DIVERSES TEMPERATURES .

Réaction Endothermique 500°C

Jusqu'à 500°C,
KAOLINITE ($Al_2O_3, 2SiO_2, 1,75 H_2O$)

de 500 à 925°C
MÉTAKAOLIN ($Al_2O_3, 2SiO_2$)

première réaction
Exothermique - 925°C

de 925 à 1050°C
SPINELLE INVERSE ET SILICE
($2 Al_2O_3, 3 SiO_2 + \frac{1}{4} SiO_2$)

deuxième réaction
Exothermique - 1050 à 1100°C

à partir de 1050°C
MULLITE ET CRISTOBALITE
($SiO_2 + Al_2O_3, SiO_2 \rightarrow 3 Al_2O_3, 2 SiO_2 + 4 SiO_2$)

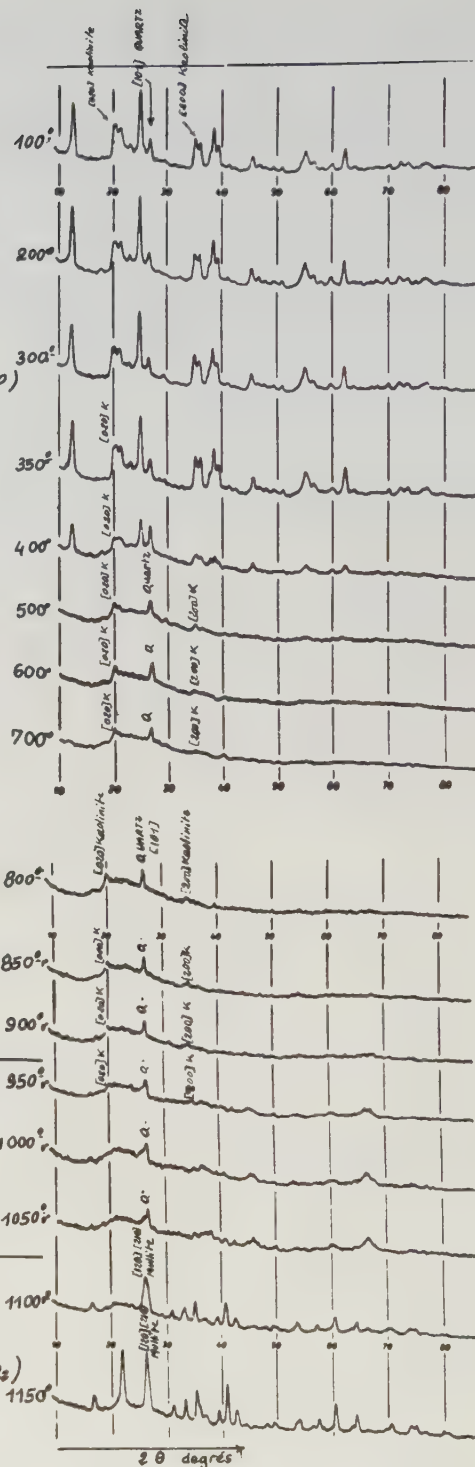


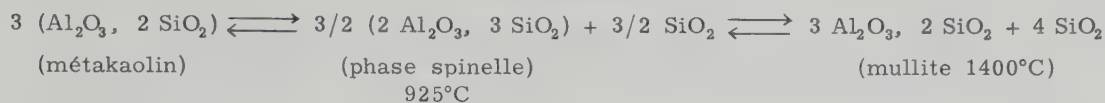
Fig. 4

On peut considérer avec Brindley que la mullite a des paramètres de maille et des réflexions X entièrement similaires à celles de la sillimanite et considérer "la mullite comme une version de la sillimanite riche en aluminium".

La structure spinelle s'est donc transformée en une structure du type mullite avec les chaînes mullite parallèles aux axes 110 du spinelle, donc à l'axe *b* de la kaolinite.

La mullite formée présente à 1400°C la composition $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{ SiO}_2$, mais à des températures inférieures elle est certainement plus riche en silice.

La réaction globale de transformation pourra donc s'écrire :



Cette théorie montre la grande continuité structurale existant dans cette série de réactions, qui en définitive peut être interprétée comme le résultat de la migration des cations Al^{3+} et Si^{4+} dans le réseau oxygène, avec réajustement à chaque stade.

La théorie de De Keyser, suivant laquelle l'alumine et la silice sont plus ou moins séparées dans la phase 925 - 1075°C en alumine γ plus cristobalite, puis se recombinent ensuite pour former de la mullite, montre moins la continuité structurale que celle de Brindley qui admet somme toute une diffusion progressive hors du réseau. Il n'y a pas à vrai dire diffusion de groupes SiO_4 mais plutôt diffusion des ions Si^{4+} dans la carcasse d'ions O^{2-} et redistribution des ions Al^{3+} , les lacunes cationiques vacantes dans le spinelle Al - Si facilitant grandement cette diffusion ionique (voir figure 3).

De toute façon l'alumine γ est également du type spinelle inverse, et les deux réseaux ont des constantes assez proches.

Spinelle Al - Si	Alumine
a = 7,886	a = 7,906

la raie la plus intense (440) correspond à :

d = 1,394 pour le spinelle
d = 1,397 pour l'alumine.

La distinction entre les deux structures ne peut donc se faire que très difficilement par là.

VII.4 - VUE D'ENSEMBLE SUR CETTE SERIE DE REACTIONS.

En conclusion, les effets thermiques qui accompagnent ces réactions peuvent être interprétés comme suit :

500°C	- Réaction endothermique. <i>Déshydratation de la kaolinite et formation du métakaolin.</i>
925°C	- Réaction exothermique. <i>Les couches de métakaolin se resserrent en une phase du type spinelle, de composition approximative $2 \text{ Al}_2\text{O}_3, 3 \text{ SiO}_2$ avec départ de 1/4 de la silice. "Transformation rapide".</i>
1050°C à 1100°C	- Réaction exothermique. <i>La phase spinelle se transforme en une phase mullite, de composition précise non certaine, avec départ ultérieur de silice, apparaissant visiblement à l'état de cristobalite.</i>
1200°C à 1400°C - (Cristobalite).	<i>Le développement de la cristobalite et de la mullite continue. La fin de la transformation et les paramètres de maille donnent la composition $3 \text{ Al}_2\text{O}_3, 2 \text{ SiO}_2$. (réf. 68).</i>

CHAPITRE VIII

ÉTUDE DE LA RÉACTION ENTRE CHLORURE DE SODIUM, METAKAOLIN ET OXYGÈNE, EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Comme nous l'avons montré dans l'étude thermodynamique, le métakaolin utilisé doit être exempt de toute trace d'eau qui conduirait à un équilibre entre chlore et acide chlorhydrique, et qui fausserait nos résultats.

VIII.1 - PURIFICATION DU METAKAOLIN.

Le métakaolin utilisé est préparé par calcination d'une kaolinite, fournie par la maison OSI ; sa composition est donnée dans le tableau ci-dessous.

Nous utilisons également un métakaolin purifié, préparé de la façon suivante :

Nous traitons un échantillon de kaolinite par l'acide chlorhydrique pur à l'ébullition, sous agitation constante. Après deux heures de réaction, on laisse décanter la suspension, puis le produit est lavé à l'eau distillée sous agitation. On laisse décanter à nouveau, et l'opération est reproduite jusqu'à disparition des ions Cl^- dans le filtrat. Le produit obtenu est plus blanc que le produit initial.

Sa composition chimique centésimale est donnée ci-dessous :

	Al_2O_3	SiO_2	MnO	MgO	CaO	TiO_2	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}^*$	P_2O_5	K_2O	Na_2O
métakaolin OSI brut	43,30	54	< 0,01	0,25	0,04	0,25	1,16	0,02	1,15	0,02
métakaolin OSI purifié HCl	40,40	57	< 0,01	0,25	0,02	0,25	0,92	0,01	1,35	0,05

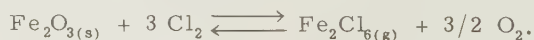
Nous tenons à remercier ici Monsieur Patureau, chef du Laboratoire d'analyse chimique des minéraux et des roches du Muséum de Paris, qui a contribué pour une très grande part à ces analyses.

Comme le montre le tableau ci-dessus, la quantité d'oxydes de fer présente dans le métakaolin est réduite de 15 % par rapport à la teneur initiale, après l'attaque chlorhydrique ; nous perdons également un peu d'aluminium par ce traitement, puisque le rapport moléculaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ passe de 2,12 à 2,40.

La solution obtenue après attaque contient des ions Fe^{3+} , des ions Al^{3+} en faible quantité et des traces de Cr^{3+} (mises en évidence par oxydation en acide perchromique, instable, extractible dans une solution d'alcool isoamylique qu'il colore en bleu).

VIII.1.1 - Purification de la kaolinite par chloruration directe.

La kaolinite peut également être purifiée en la traitant à 800°C par le chlore. Nous avons en effet remarqué dans les essais ultérieurement décrits qu'une partie de l'oxyde de fer contenu dans les produits réactionnels migrerait avec le chlorure de sodium volatilisé et se déposait dans les parties froides du tube sous forme de Fe_2Cl_6 , suivant la réaction équilibrée :



VIII-a

* : exprimé en Fe_2O_3

L'appareillage utilisé est représenté figure 5. Il permet d'obtenir un chlore sec et très concentré.



Fig. 5

$$\frac{h.K_{a(\beta)} \text{ Kaolin purifié}}{h.K_{a(\beta)} \text{ Kaolin brut}}$$

h	K _{α(мм)}	K _{β(мм)}	% (K _α)	% K _β	% (analyse)
kaolin brut	138	38			
kaolin purifié HCl	115	31	83, 5	82	84, 7 %
kaolin purifié Cl ₂	66	18	47, 5	47, 5	35 %

59

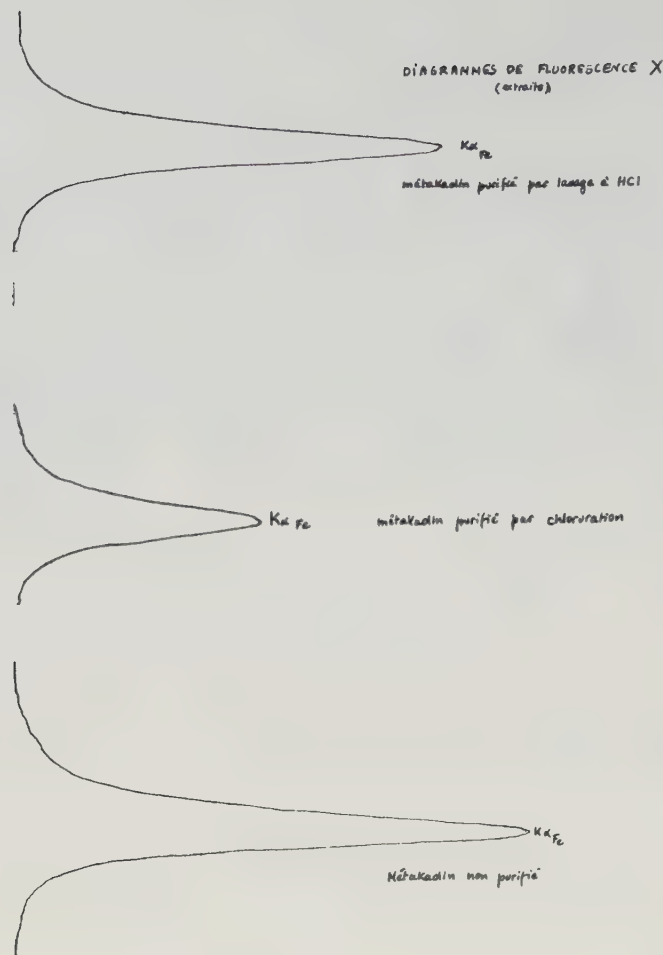


Fig. 5 bis

VIII.2 - DEFINITION D'UNE TEMPERATURE ET D'UN TEMPS DE CALCINATION POUR LE KAOLIN.

VIII.2.1 - Température de déshydratation de la kaolinite.

Si nous nous reportons au travail de De Keyser (réf. 65) dont nous reproduisons les figures 6 et 6 bis, nous voyons que le pourcentage d'eau contenu dans le produit est de 1 % pour un produit calciné 24 h à 630°C et 0 pour un produit calciné 24 h à 877°C.

La perte de poids pour une calcination de 24 h à 750°C est de 13 %, mais la thermogravimétrie dont les courbes sont représentées figure 6, ne permet pas de distinguer eau de constitution et eau d'absorption. La constante diélectrique du kaolin peut par contre être reliée à sa teneur en eau. La figure 6 bis montre que vers 400°C toute l'eau d'absorption est partie, et que à cette température seulement l'eau de combinaison commence à se volatiliser.

Ceci permet à De Keyser d'établir le rapport $\frac{H_2O}{Al_2O_3}$ qui est égal à 1,75 et non pas à 2 comme on le pensait. La formule du produit est donc sensiblement :



La réaction exothermique du kaolin ayant lieu à 925°C, nous devons choisir une température de calcination assez inférieure, de façon à bien être en présence de métakaolin.

VIII.2.2 - Temps nécessaire à la déshydratation.

On utilise une nacelle garnie de kaolinite que l'on calcine dans un moufle à 750°C. Nous suivons la perte de poids de la nacelle en fonction du temps.

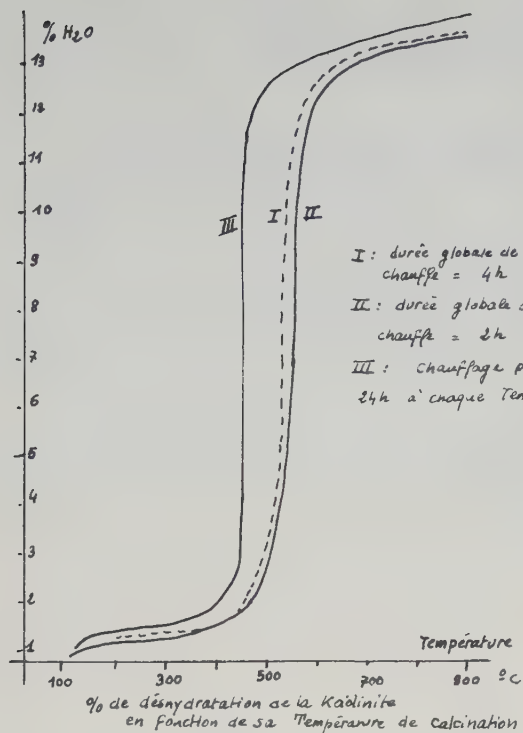


Fig. 6

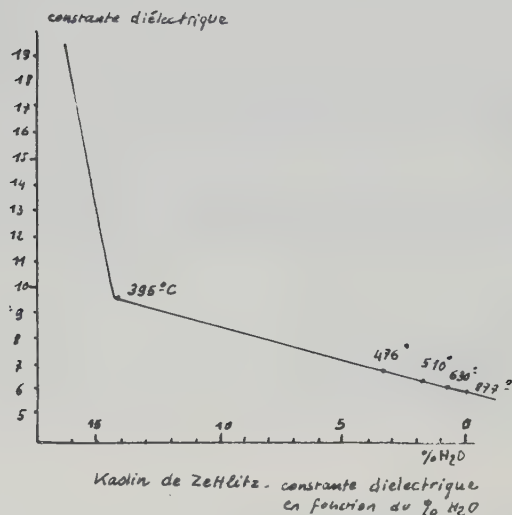


Fig. 6 bis

TABLEAU VIII-A

temps de calcination	p. produit	Δp global
0	1,5967	
15'	1,3952	0,2015
30'	1,3944	0,2023
60'	1,3937	0,2030
2 jours	1,3937	0,2030

La perte de poids reste constante après une heure de calcination. Le pourcentage de déshydratation est égal alors à 12,7 %.

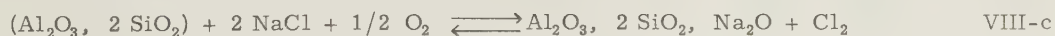
D'après l'équation théorique de déshydratation :



Le pourcentage théorique calculé est de 12,45 %. Notre kaolin contenait donc certainement au départ une faible quantité d'eau absorbée.

VIII.3 - ETUDE THERMOPONDERALE D'UNE REACTION D'OXYDATION.

Nous considérons la réaction :



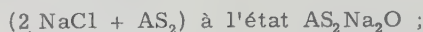
Soit Δp la perte de poids mesurée sur les nacelles avant et après réaction. Celle-ci correspond d'une part à la perte de poids due à la volatilisation du NaCl (dp_{-NaCl}) et à la perte de poids

due à la déchloruration (dp_{Cl_2}).

On a :

$$\Delta p = dp_{NaCl} + dp_{Cl_2} \quad \text{VIII-d}$$

On utilise 1/200 mol. g NaCl soit 0,2930 g - La perte de masse due à la déchloruration est représentée par le passage de l'état :



la perte de poids correspondant à un rendement en chlore de 100 % est donc :

$$dp_{Cl_2} = 0,138 \text{ g, pour } 1/200 \text{ mol. g} \quad \text{VIII-e}$$

de chlorure alcalin.

Nous mesurons par iodométrie le rendement de conversion du chlorure de sodium initial en chlore, R_{conv} , d'où :

$$dp_{Cl_2} = 0,138 R_{conv} \quad \text{VIII-f}$$

On reporte VIII-f dans l'équation VIII-d. Comme nous utilisons 0,2930 g NaCl, le pourcentage de chlorure de sodium volatilisé s'écrit :

$$R_{NaCl_{vap}} = \frac{dp_{NaCl}}{0,2930} = \frac{\Delta p - 0,138 R_{conv}}{0,2930} \quad \text{VIII-g}$$

Le chlorure de sodium qui se volatilise pendant la réaction échappe à l'oxydation et nous devons le soustraire du chlorure de sodium disposé initialement dans la nacelle pour calculer le rendement réel en chlore.

Ce rendement réel sera obtenu par la formule VIII-h

$$R_{Cl_2} = \frac{100 \times R_{conv, Cl_2}}{100 - R_{NaCl_{vap}}} \quad \text{VIII-h}$$

Pour que ces mesures thermopondérales soient exactes, il faut que le kaolin de départ et la nacelle ne subissent pas de perte de poids parasite. Nous devons donc opérer avec le plus grand soin : garder les nacelles en dessiccateur et le métakaolin dans un flacon bien bouché.

Nous avons réalisé une étude thermopondérale de la perte de poids du kaolin seul, pour éventuellement en tenir compte. Les nacelles sont calcinées pendant 90 mn sous un courant d'oxygène.

TABLEAU VIII-B

Temps de calcination	T_{calc}	$P_{initial}$	P_{final}	Δp
90 mn	800	20,62375	20,6212	-0,00255
90	900	20,6212	20,6235	+0,00230
90	950	20,6235	20,6254	+0,00190
90	1000	20,6254	20,6273	+0,00190
90	1000	20,6273	20,6292	+0,0019
90	1000	20,6292	20,6286	-0,0006
90	1100	20,6286	20,6293	+0,0007
90	1200	20,6293	20,6329	+0,0036

La nacelle est passée en tout de 20,6212 à 20,6239 g. et a gagné 11,7 mg. Il n'en est pas

certain que ce gain de poids se produise en présence de chlorure de sodium. Nous pouvons l'interpréter comme une chimisorption de l'oxygène sur le métakaolin puis sur la mullite, cette chimisorption étant rendue possible par la grande surface spécifique de ces composés.

VIII.4 - DESCRIPTION DU DEROULEMENT D'UN ESSAI.

On pèse avec précision 0,2930 g de chlorure de sodium RP fondu au moufle et broyé, ce qui correspond à 1/200 mole.

La stoechiométrie de la réaction (équation 3-1) serait 1/100 mole kaolin pour 1/200 mole NaCl, mais, comme nous le montrera l'étude du rendement en fonction des proportions réactionnelles, il est plus avantageux dans tous les cas d'utiliser un mélange équimoléculaire, ce qui correspond à : 1/200 mol g. = 1,110 g. de métakaolin, étant donné que la masse moléculaire de $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ est de 222 g.

On pèse donc 0,2930 g de NaCl et 1,110 g de métakaolin. Les poudres sont mélangées sur un papier à précipités, et disposées ensuite dans la nacelle qui est pesée avant et après. On pratique sur le produit à l'aide d'une spatule une légère compression de façon à réduire du 1/2 environ son volume spécifique et à éviter ainsi les pertes de poids accidentelles, le kaolin étant un produit très léger. Le poids total théorique de produit est de $1,110 + 0,2930 = 1,4030$ g.

Nous essayons autant que possible de nous tenir autour de ce total.

La nacelle est ensuite glissée dans le tube à réaction, alors que les flacons laveurs ont été disposés préalablement à l'autre extrémité. La nacelle est laissée 15 mm en préchauffage, entre 400 et 500°C, sous un débit d'oxygène de 100 cc/mm, de façon à éliminer les traces d'eau pouvant s'être fixées en cours de manipulation. La nacelle est ensuite poussée dans le four de chauffe qui est réglé à la température que l'on désire (850°C pour l'essai d_3).

L'expérience dure généralement 90 mn, ce qui est suffisant (voir études cinétiques), sous un débit d'oxygène de 40 à 50 cc/mn.

Enfin, l'essai est suivi d'une purge à grand débit (250 cc/mn) durant 20 mn, de façon à chasser les traces de chlore qui pourraient stagner dans le tube à réaction, ce qui fait qu'en réalité l'expérience est effectuée pendant 1 h 50.

La nacelle est ensuite récupérée et pesée après refroidissement. Nous calculons alors à partir des formules 3-2 à 3-6 la proportion de chlorure de sodium volatilisé ; et le rendement de conversion du chlorure initial ayant par ailleurs été déterminé (par iodométrie), nous en déduisons le rendement réel.

Nous décrivons ci-dessous les pesées et résultats obtenus pour l'essai d_3

p nacelle av.	réaction = 20,40810	p nacelle av.	réact. 20,40810
p nacelle après	= 19,00540	p nacelle après	réact. 20,25980
	<u>1,40270 g</u>		<u>0,14830 g</u>

$$R_{\text{conv.}} Cl_2 = 76 \% \text{ (iodométrie)}$$

Δp	= 0,1483g	% NaCl vaporisé = 14,7 %	$R Cl_2 = \frac{76 \times 100}{85,3} = 89,5 \%$
dp Cl_2	= 0,1050g	% $NaCl_v. + Cl_2$ = 90,7 %	
dp NaCl	= 0,0433g	% NaCl résiduel = 9,3 %	
vaporisé		% NaCl entré en réaction = 85,3 %	

Il en est fait de même pour tous les essais énumérés dans la suite de ce travail, mais nous nous limiterons bien entendu aux résultats principaux de ces calculs.

VIII.5 - INFLUENCE DU TEMPS DE CALCINATION A 750°C SUR UNE REACTION EFFECTUEE A 850°C.

TABLEAU VIII-C

N° Essai	Temps calcination	R conv. Cl ₂	Δp	% NaCl vaporisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réaction	R Cl ₂
a ₂₀	1 h 30	54,5	0,1396	26,5	19	73,5	74
a ₁₉	6 h	69	0,1473	18	13	82	84
a ₁₈	18 h	71,5	0,1511	17,5	11	82,5	86,5

Bien que, comme il est montré dans le paragraphe VIII.2, la perte de poids du métakaolin soit constante après une heure de calcination, sa réactivité varie elle très nettement. En particulier, le pourcentage de chlorure de sodium volatilisé diminue. Une explication cohérente de ce phénomène serait d'admettre que plus la calcination du métakaolin est prolongée, plus le désordre structural s'accroît et par conséquent la réactivité. A l'échelle microscopique, ceci peut se traduire par une fissuration des écailles de kaolinite, augmentant la surface offerte au produit, donc le rendement ; cette hypothèse aura sa confirmation dans le chapitre XVII.

On peut effectuer la même comparaison pour un kaolin calciné à 800°C.

TABLEAU VIII-D

N° Essai	T calc.	Temps Calcinat.	Δp	R conv. Cl ₂	% NaCl vaporisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réaction	R Cl ₂
a ₂₈	800	6 h	0,1424	75	13,5	11,5	86,5	86,5
b ₈	800	8 jours	0,1449	79	12,2	8,8	87,8	92

Le résultat est semblable, mais les rendements en chlore sont bien meilleurs. Nous utiliserons donc dans l'étude proprement dite du rendement de la réaction en fonction de la température un métakaolin calciné à 800°C pendant huit jours.

VIII.6 - ETUDE DE LA REACTION ENTRE METAKAOLIN BRUT CALCINE A 800° ET CHLORURE DE SODIUM EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, DE 700 A 1200°C.

L'ensemble des principaux essais effectués est consigné sur le tableau VIII-E.

Le rendement de conversion du chlorure de sodium initial en chlore est une courbe à maximum que nous avons représenté sur la figure n° 7.

Le maximum du rendement de la réaction se situe à 850°C. Au-dessus, la volatilisation du chlorure de sodium augmente notablement, et la vitesse de la réaction.



l'emporte de plus en plus sur la réaction d'oxydation lorsque la température croît.

Sur la figure n° 8, nous avons représenté la perte de poids des nacelles en fonction de la température de réaction. Cette perte de poids augmente rapidement entre 700 et 850°C, puis sa variation devient sensiblement linéaire entre 1000 et 1200°C.

Sur la figure n° 9, nous trouvons une évaluation de la quantité de chlorure de sodium restant dans la nacelle après réaction, et du pourcentage de chlorure de sodium volatilisé, en fonction de la température de réaction. La volatilisation du NaCl tend vers un maximum de 45 % environ à 1200°C. Le chlorure de sodium résiduel décroît presque linéairement et très rapidement entre 700 et 850°C, tandis que le chlorure de sodium volatilisé croît assez peu (6 % à 700 et 17 % à 850) puis reste sensiblement constant entre 950 et 1200°C, aux erreurs d'expérience près.

TABLEAU VIII-E

N° Essai	T _{réaction}	R conv. Cl ₂	Δp	% NaCl volatilisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réaction	R Cl ₂
e ₁	700	27,5	0,0503	4,4	68,1	95,6	29 %
e ₂	750	41	0,0729	6	53	94	43,5 %
e ₃	800	57,5	0,12085	14	28,5	86	63 %
e ₄	825	65	0,1392	17	18	83	78,5 %
b ₈	850	79	0,1449	12,2	8,8	81,8	92 %
b ₂	850	82,5	0,1519	13,5	4	86,5	95,5 %
e ₁₂	865	71,5	0,1438	15,5	12	84,5	84,5 %
e ₁₀	875	75,5	0,1539	16,7	7,8	83,3	91 %
e ₆	900	68,5	0,14765	18	13,5	82	83,5 %
e ₁₉	900	69,5	0,1611	22,2	8,3	77,8	89,5 %
e ₇	950	55	0,1628	29,5	15,5	70,5	78 %
e ₂₀	1000	56,5	0,1725	32,2	11,3	67,8	83 %
e ₁₆	1050	49,5	0,1947	43	7,5	57	87 %
e ₁₄	1100	43	0,1793	41	16	59	73 %
e ₁₈	1100	43,5	0,1864	43,5	13	56,5	76 %
e ₂₁	1200	37	0,1945	49	14	51	72,5 %
e ₂₂	1200	41	0,1899	45,5	13,5	54,5	75 %

Enfin, sur la figure n° 10, nous évaluons le rendement réel de la réaction en chlore. Il faut noter que les erreurs sur le dosage et sur la pesée s'ajoutent, si bien que la distribution des résultats est assez imprécise, d'autant plus les rendements en chlore dans des conditions données ne sont reproductibles qu'à quelques % près (ce phénomène est signalé par De Keyser qui effectuait dix huit déterminations par point... en étudiant l'hydrolyse de chlorure de sodium en présence de kaolin).

Le rendement réel croît très rapidement entre 700 et 850 et atteint à cette température une valeur très élevée, comprise entre 92 et 96 % pour une réaction ayant duré 90 mn, puis il décroît lentement et atteint une valeur sensiblement constante de 75 %.

Mais le rendement de conversion du produit initial étant alors très faible, il n'est pas intéressant d'opérer à haute température.

VIII.7 - REACTION ENTRE METAKAOLIN PURIFIÉ PAR ATTAQUE CHLORHYDRIQUE ET CHLORURE DE SODIUM, ENTRE 700 ET 1200°C.

Quelques essais ont été effectués en présence de métakaolin purifié par attaque chlorhydrique et chlorure de sodium, entre 700 et 1200°C.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau VIII-F, ci-après :

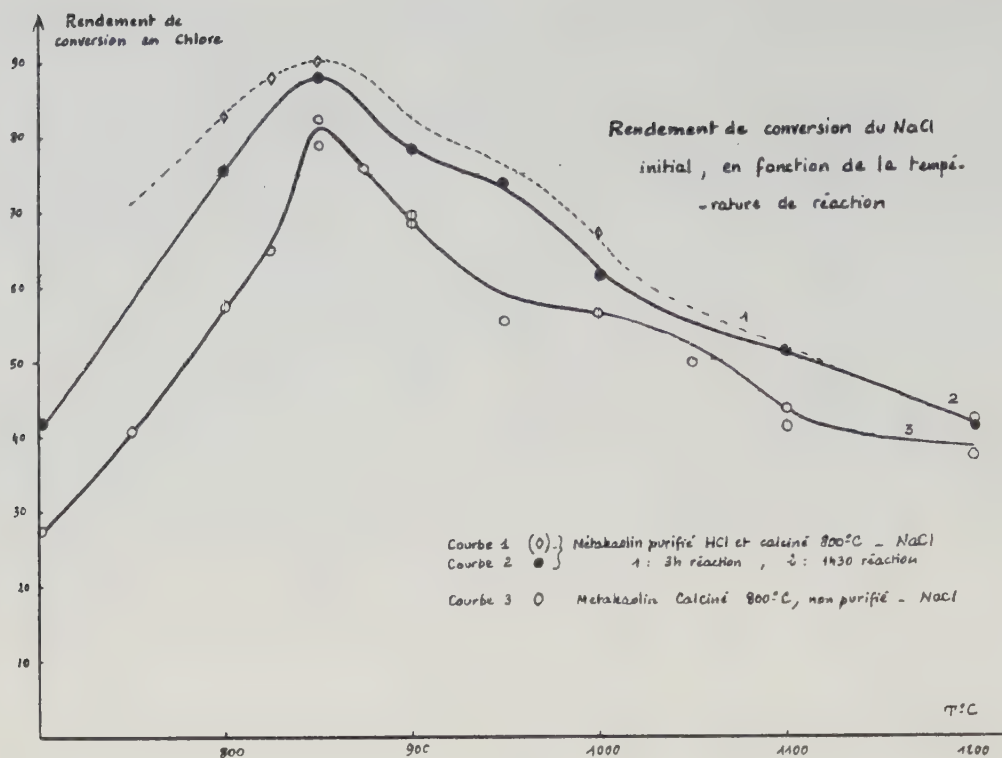


Fig. 7

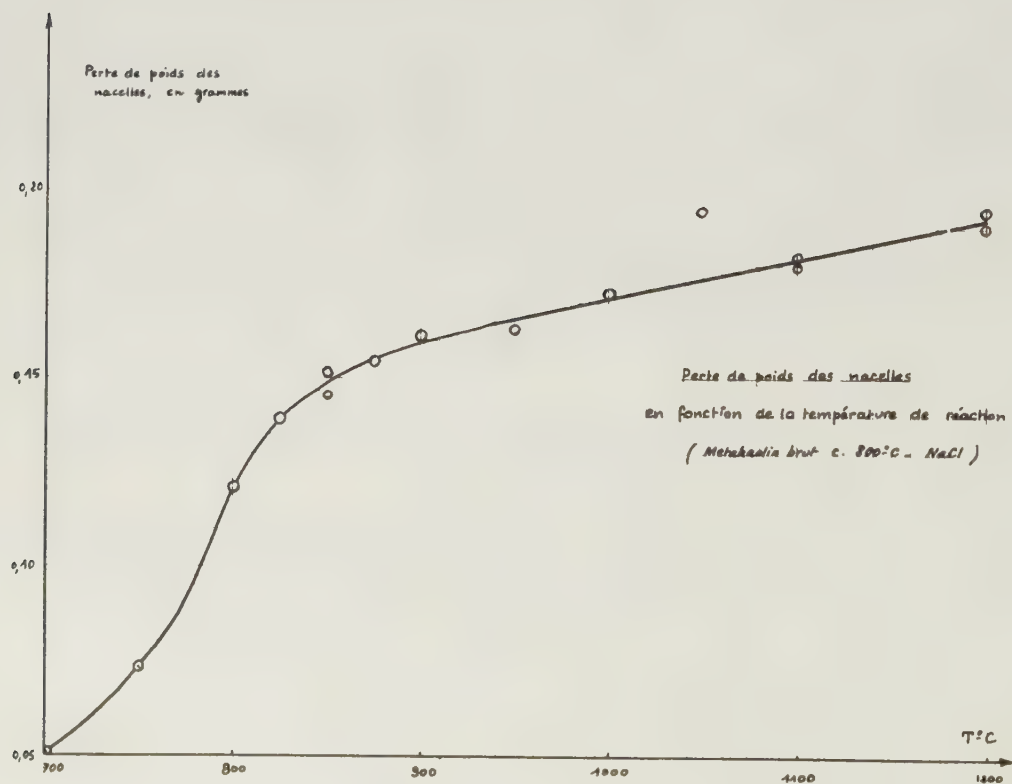


Fig. 8

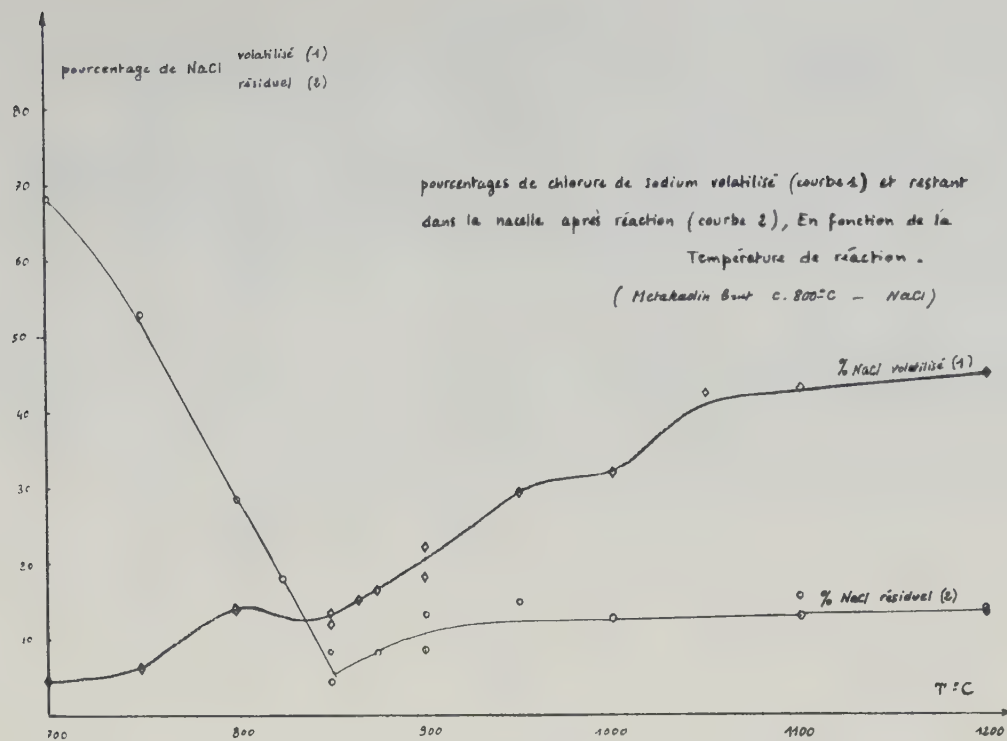


Fig. 9

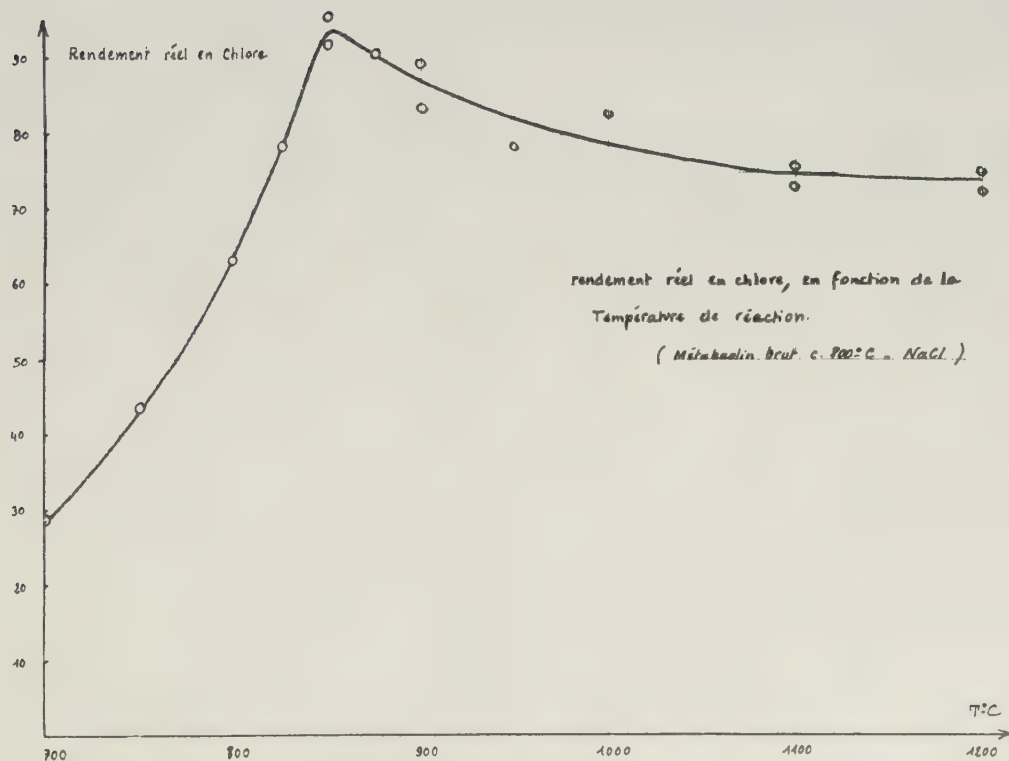


Fig. 10

TABLEAU VIII-F

N° essai	Temps	Température	R conv. Cl_2
5	1 h 30	1200°C	42 %
6	1 h 30	1200°C	44 %
9	1 h 30	1100°C	52 %
7	1 h 30	1000°C	62 %
8	2 h 30	1000°C	67 %
10	1 h 30	950°C	74 %
11	1 h 30	900°C	78 %
13	1 h 30	800°C	76 %
14	3 h	800°C	83 %
15	1 h 30	700°C	42 %
16	3 h	825°C	88 %
17	1 h 30	850°C	88 %
18	3 h	850°C	90 %
19	3 h	1200°C	42 %

Nous les avons également représentés figure n° 7.

Comme le montre la figure n° 7, le rendement de conversion du chlorure initial est élevé quand la kaolinite est purifiée. Il tend à se rapprocher des valeurs obtenues avec un métakaolin brut quand la température croît, et devient sensiblement identique à 1200°C.

Des mesures ont également été faites pour trois heures de réaction et sont reportées sur la même figure. A partir de 1100°C, les rendements pour 1 h 30 et 3 h sont identiques, la vitesse de la réaction étant alors plus élevée.

Le rendement de conversion maximum obtenu est de 90 %.

Nous avons obtenu un maximum de réaction à 850°C exactement avec un kaolin calciné huit jours à 800°C. Il faut maintenant considérer d'autres températures de précalcination pour le kaolin et étudier de même la réaction en fonction de la température afin de voir si à des températures différentes nous n'obtiendrions pas des rendements en chlore tout aussi élevés. D'autre part, une réaction effectuée au-dessus de 800°C avec ce kaolin conduit à des modifications de l'accepteur en cours de réaction ce qui peut être bénéfique ou néfaste au rendement, suivant les cas.

Dans le chapitre suivant nous allons étudier l'influence de la température de calcination kaolin sur une réaction effectuée à 850°C afin de préciser tout cela.

CHAPITRE IX

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION DU KAOLIN SUR UNE RÉACTION EFFECTUÉE A 850 °C

Pour étudier avec précision l'influence de la température de calcination du kaolin, nous avons préparé une série d'échantillons, tous calcinés six heures à température fixe.

Ech.	T. Calc.	Ech.	T. Calc.	Ech.	T. Calc.
1	450	7	850	13	1025
2	500	8	900	14	1050
3	600	9	925	15	1075
4	700	10	950	16	1100
5	750	11	975	17	1150
6	800	12	1000	18	1200

Un certain nombre d'essais ont été réalisés avec ces différents échantillons et dans les proportions réactionnelles habituelles, c'est-à-dire :

NaCl (M = 58,5) 1/200 mol.g = 0,293 g.

Métakaolin (M = 222) 1/200 mol.g = 1,110 g.

Chaque échantillon subit les pesées définies précédemment. L'ensemble des résultats obtenus est représenté sur le tableau IX-A qui suit :

TABLEAU IX-A

N° essai	T _{calcination}	R _{conv. Cl₂}	Δp	% NaCl volatilisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réaction	R _{Cl₂}
a ₁	450	51					
a ₂	500	57	0,1479	23,5	19,5	76,5	74,5
a ₃	600	57,5	0,1440	22	20,5	78	74
a ₄	700	68	0,1453	17,5	14,5	82,5	82,5
a ₂₆	700	67	0,1350	14,5	18,5	85,5	78,5
a ₂₇	750	72	0,1367	12,5	15,5	87,5	82,5
a ₂₈	800	75	0,1424	13,5	11,5	86,5	86,5
a ₂₉	850	55,5	0,1345	20	24,5	80	69,5
a ₇	900	44	0,1306	24	32	76	58
a ₂₂	925	16,5	0,0687	15,5	68	74,5	22
s ₁₄	925	19	0,0556	10	71	90	21,1
a ₂₃	950	21,5	0,0623	11	67,5	89	24
s ₁₅	975	22,2	0,0697	13,3	64,5	86,7	25,6
s ₁₈	1000	19,5	0,0652	11,5	68,5	88,5	22
a ₁₂	1025	17	0,0564	11	72	89	19
a ₁₃	1050	13	0,0629	15,5	71,5	84,5	15,5
a ₁₄	1075	16,5	0,0572	12	71,5	88	18,5
a ₁₅	1100	16,5	0,0646	14,5	69	81	19
a ₁₆	1150	14	0,0751	19	67	81	17
m ₄	1200	14	0,0654	15,8	70,2	84,2	16,6

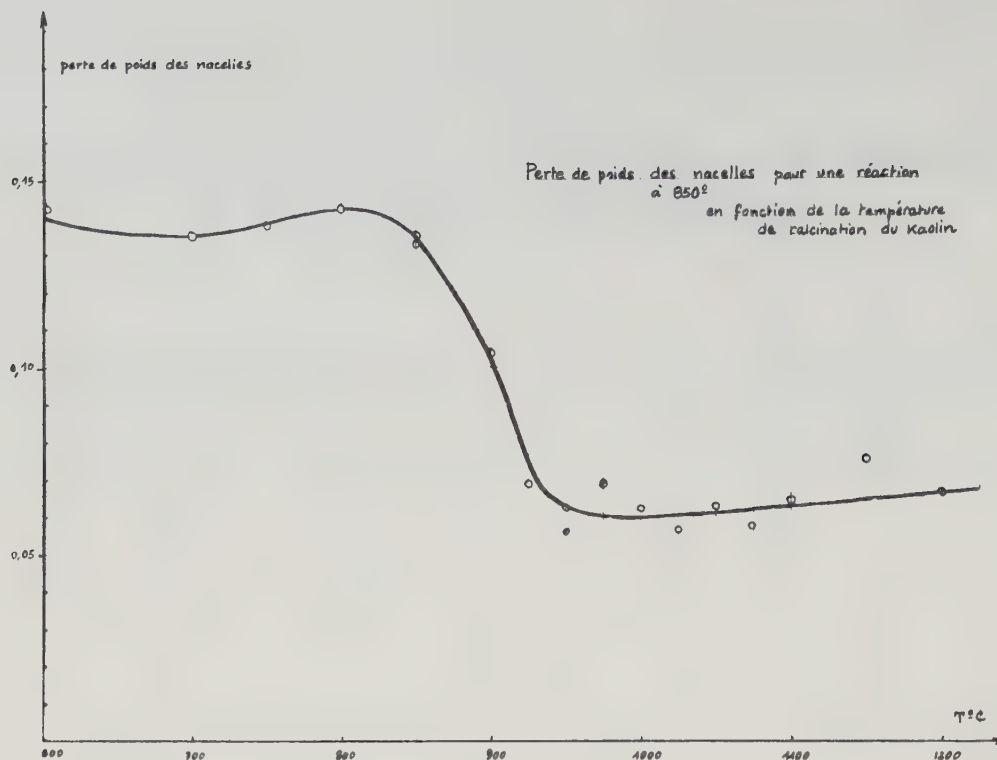


Fig. 11

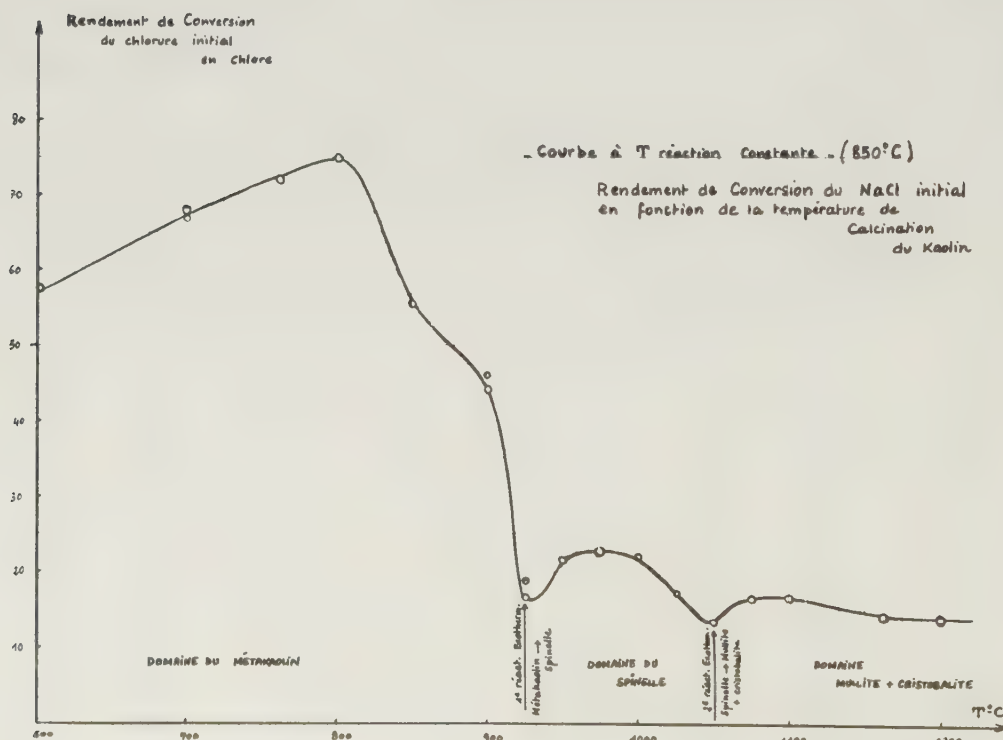


Fig. 12

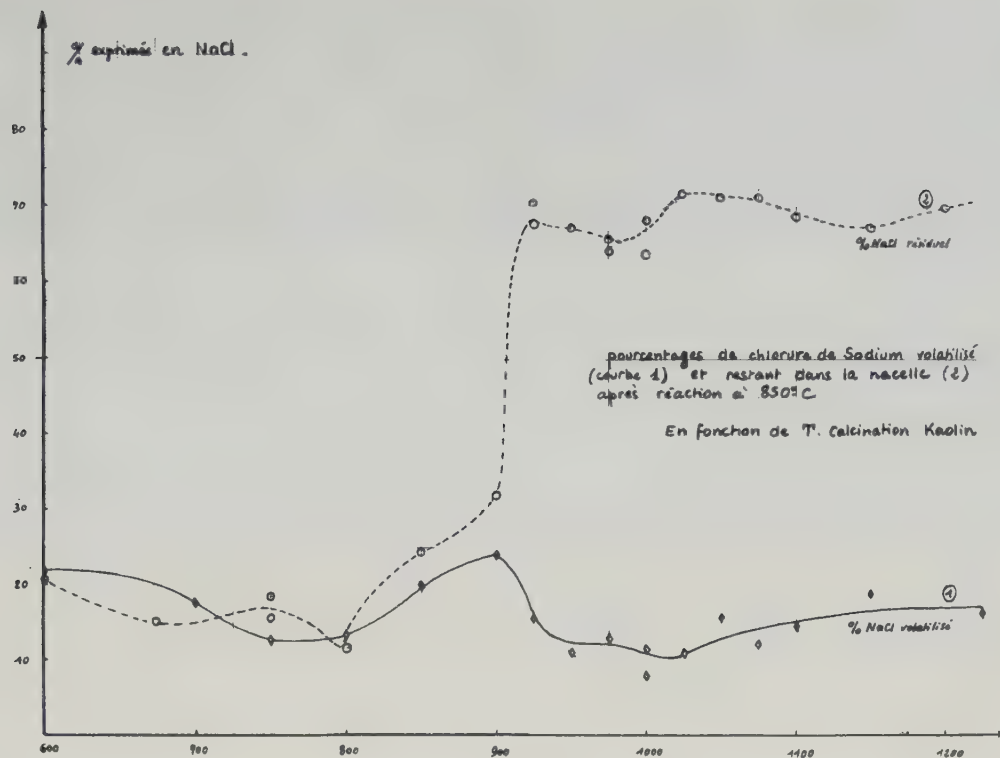


Fig. 13

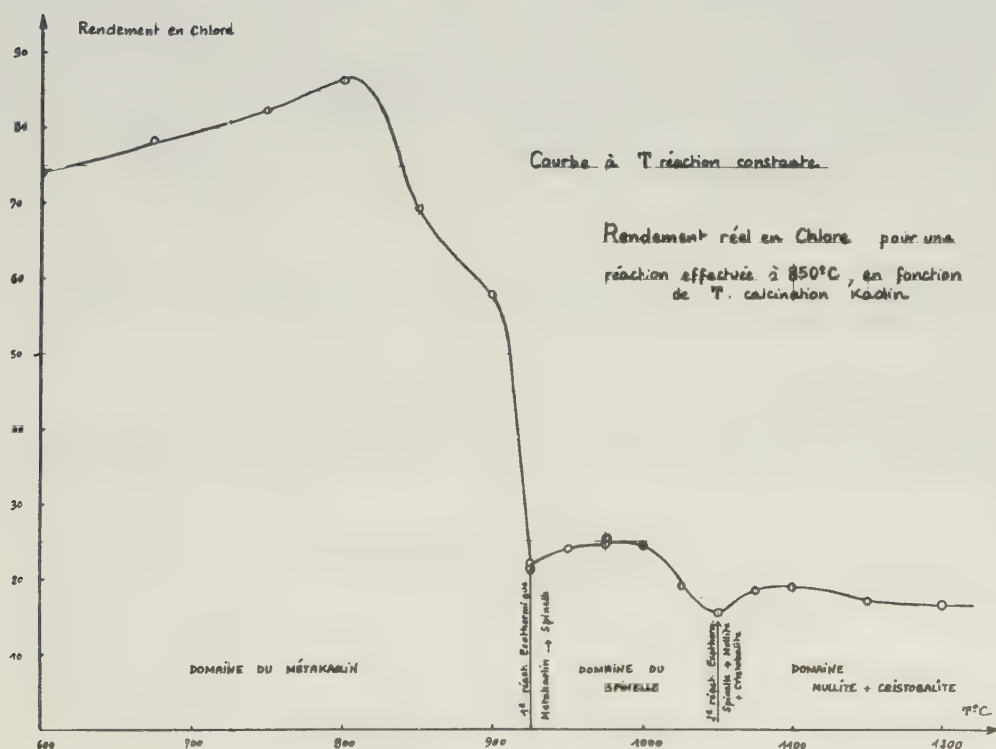


Fig. 14

La figure n° 11 représente la perte de poids totale des nacelles en fonction de la température de calcination. Dans le domaine d'existence du spinelle, la perte de poids présente un minimum, ce minimum correspond à un rendement en halogénure très faible.

Pour savoir si le résultat d'une expérience est valable, nous confrontons deux choses. Sa perte de poids tout d'abord qui doit se placer au voisinage de la moyenne représentée figure 11, son rendement en chlore ensuite qui ne doit pas être aberrant par rapport aux autres résultats.

Sur la figure n° 12, la variation du rendement de conversion du chlorure initial en chlore a été représentée. Nous pouvons voir que, pour une réaction à 850°C, c'est la phase métakaolin qui est la plus réactive.

Pour des températures de calcination supérieures à 800°C, nous observons un effondrement notable du rendement de la réaction, maximum à 925°C comme le prouvent de nombreux essais effectués pour cette température de calcination (voir chapitre 13). Le spinelle présente une réactivité optimum lorsqu'il a été calciné vers 975°C, pour cette température de réaction. Enfin, la mullite est, des trois formes, la moins réactive à 850°C, sa réactivité décroissant lorsque sa température de précalcination croît.

Nous avons eu des difficultés dans le tracé de cette courbe et des suivantes, les résultats variant parfois du simple au double dans des conditions opératoires apparemment identiques, surtout pour les kaolins calcinés entre 925 et 1050°C.

Quatre expériences par point ont été parfois effectuées, et appliquant le critère défini plus haut, nous avons obtenu les courbes représentées sur les figures 12 à 14.

La figure 13 montre que le pourcentage de chlorure de sodium volatilisé et le pourcentage de chlorure de sodium résiduel à température de réaction constante, dépendent de la réactivité et de la température de calcination préalable du kaolin.

En présence de métakaolin, la volatilisation est très faible (inférieure à 20 %) et presque tout le chlorure de sodium qui ne s'est pas volatilisé réagit.

Par contre, en présence de phase spinelle et de mullite, il reste une très grande quantité de chlorure alcalin dans la nacelle (64 à 70 % du chlorure initial). Une étude radiocristallographique du produit de la réaction S_{15} (minimum de chlorure volatilisé et 65 % de chlorure résiduel), montre cependant que le chlorure n'a pas formé de composé avec la phase solide, les raies caractéristiques de NaCl étant bien développées.

Le rendement réel en halogène de la réaction, en fonction de la température de calcination du produit est représenté sur la figure 14. L'effondrement du rendement quand le kaolin a été calciné au-dessus de 800°C est particulièrement sensible. On observe toujours un léger maximum vers 975°C, où le spinelle est bien cristallisé (voir chapitre 7, page 55). Le rendement décroît de 1000 à 1050°C, puis devient sensiblement constant. On remarque un minimum de rendement pour les températures de précalcination 925° et 1050°C, qui correspondent exactement aux deux réactions exothermiques.

Les résultats des chapitres 8 et 9 montrent que très probablement, le rendement de conversion du chlorure initial en chlore est maximum lorsque la réaction est effectuée à 850°C, en présence d'un métakaolin préalablement calciné à 800°C aussi longtemps que possible.

Nous allons préciser dans le chapitre 10, quels seront le temps et la composition optimum qui nous permettront d'avoir à cette température une réactivité maximum.

Nous n'étudions pas ici l'état de la phase solide après réaction. Cette étude sera entreprise dans le chapitre XI.

CHAPITRE X

ÉTUDE DE DIVERS PARAMÈTRES INFLUANT SUR LA RÉACTION D'OXYDATION

Nous allons étudier dans ce chapitre l'influence d'un certain nombre de paramètres qui agissent sur le rendement en chlore de la réaction.

Nous étudierons tout d'abord la cinétique, puis l'influence de la composition du mélange réactionnel, et enfin l'influence de l'état physique des réactifs.

X.1 - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION ENTRE CHLORURE DE SODIUM ET METAKAOLIN A 850°C.

Les essais décrits dans les chapitres précédents montrent que vers 850°C l'oxydation du chlorure de sodium se fait avec un rendement maximum.

Nous avons essayé sous divers débits d'oxygène, de déterminer la variation du rendement en fonction du temps afin de calculer la concentration instantanée du chlore dans les gaz.

X.1.1 - Appareillage.

On utilise un flacon laveur constitué d'un tube de pyrex de diamètre 60 et de longueur 800 mm dans lequel plonge un tube à dégagements terminé par une plaque frittée. Le flacon est rempli d'un litre de soude exactement jaugé, de concentration 0,5 à 1 N ; à la partie inférieure du récipient se trouve un orifice de vidage avec robinet, qui permet d'effectuer des prélèvements.

En cours d'essai, 20 à 24 prélèvements de 1,5 cc chacun sont pratiqués. Ceci permet de ne pas faire varier notablement le volume de la solution et par conséquent de négliger cette variation de volume.

X.1.2 - Dosages.

Les dosages sont réalisés sur 1 cc de solution prélevée, avec une solution 0,01 N de thio-sulfate distribuée par une microburette. On effectue les essais avec :

$$\frac{1}{100} \text{ mol.g NaCl} = 0,5850 \text{ g et } \frac{1}{100} \text{ mol.kaolin} = 2,220 \text{ g.}$$

Dans ces conditions, à un rendement de 100 % en chlore correspondra dans 1 cc de solution, une quantité de chlore égale à 10^{-5} atome gramme soit 355 γ g que l'on dose avec une précision de $\frac{1}{20}$ au moins.

On détermine ainsi 5 à 10 γ g de chlore dans la solution.

X.1.3 - Essais.

On mesure :

1/ le rendement au bout d'un temps t

2/ le débit réel en oxygène

Ceci permet d'étudier le rendement intégral, le rendement différentiel moyen (de 5 mm en 5 mm), et la concentration en volumes du chlore dans les gaz en fonction du temps.

X.1.3.1 - L'essai n° 1.

Est effectué avec un débit d'oxygène de 80 cc/mm. Toutes les cinq minutes, on prélève 1,5 cc environ de solution. Il n'est malheureusement pas possible d'effectuer simultanément une agitation de l'appareillage et les résultats ne sont pas toujours cohérents, la concentration ne s'uniformisant pas assez vite dans le flacon laveur.

Dans le tableau X-A ci-dessous, nous donnons les résultats expérimentaux de cet essai.

TABLEAU X-A

Premier essai

Temps (minutes)	Rendement % en chlore	Rendement en chlore mesuré sur la courbe moyenne	Rendement différentiel moyen	Volume O ₂ débité	Volume inté- gral de chlore dégagé	$\frac{V_{Cl_2}}{V_{O_2}} \%$
5	5	5	5	400	5,60	1,4
10	31	31	26	800	34,8	4,35
15	49	49	18	1200	55	4,60
20	58	58	9	1600	65	4,05
25	(56)	61	3	2000	68,5	3,43
30	62	62	1	2400	69,5	2,9
35	(59,5)	63	1	2800	70,5	2,52
40	63,5	63,5	0,5	3200	71,2	2,23
45	64	64	0,5	3600	72	2
50	66,5	64,5	0,5	4000	72,3	1,81
55	(65)	65	0,5	4400	73	1,66
60	66,5	66,5	1,5	4800	74,5	1,55
70	70,5	70,5	4	5600	79	1,4
80	70	72	2	6400	80,6	1,26
90	72,5	72,5	0,5	7200	81,3	1,13
2 h 30	73	73				
4 h	74,5	74,5				

Le rendement en chlore croît rapidement et, en quinze minutes, les $\frac{5}{7}$ du chlore total qui sera formé, ont déjà été libérés.

On note une accélération de la réaction entre 60 et 80 minutes.

La variation du rendement intégral en chlore, en fonction du temps est représentée sur la figure n° 15.

X.1.3.2 - Essai n° 2.

Nous utilisons un débit d'oxygène plus faible (30 cc/mm); on observe sur la courbe du rendement en fonction du temps (figure n° 15) la même anomalie que précédemment.

Le rendement limite est moins élevé mais la concentration du chlore dans les gaz est plus grande.

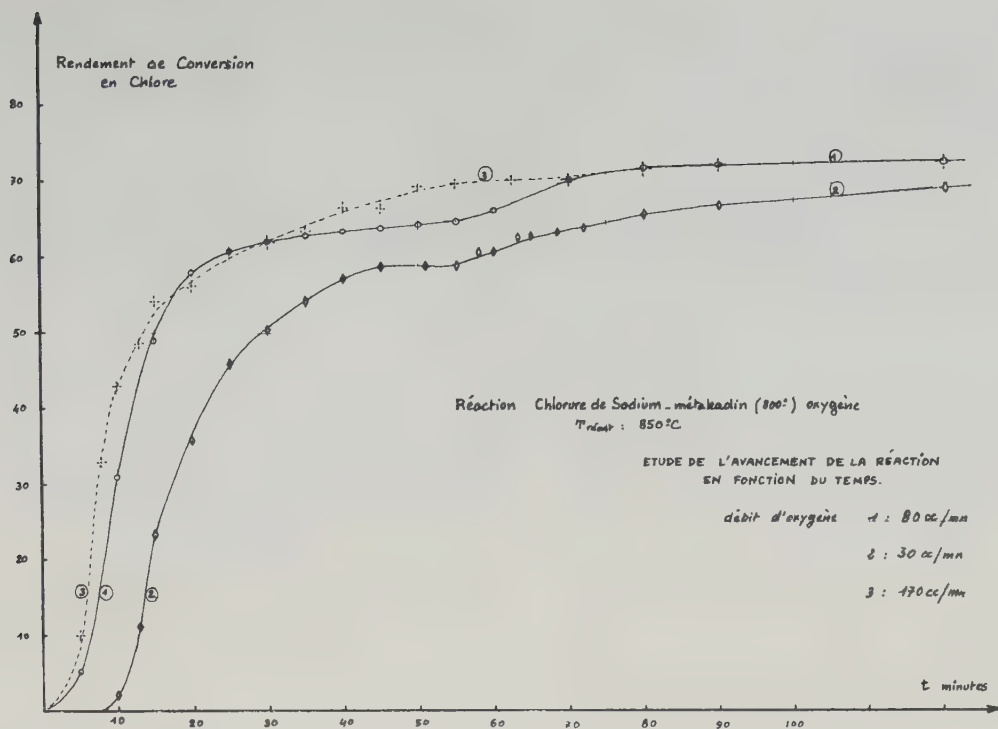


Fig. 15

TABLEAU X-B

Essai n° 2

Temps (minutes)	Rendement en chlore	Volume O ₂	Volume Cl ₂	Fraction volu- mique de chlore
5	0	150	0	
8	0		0	
10	2	300	2,24	0,75
13	11			
15	23,2	450	26,9	6
20	36	600	40,5	6,80
25	46	750	51,5	6,88
30	50,5	900	56,5	6,30
35	54,6	1050	61	5,80
40	57,5	1200	64,5	5,38
45	59	1350	66	4,9
51	59	1550	66	4,4
55	59	1650	67,9	4,12
58	61			
60	61	1800	68,5	3,80
63	63			
65	63	1950	70,5	3,61
68,5	63,5			
72	64	2160	72	3,33
80	66	2400	74	3,08
90	67	2700	75	2,78
120	69,5			

X.1.3.3 - Essai n° 3.

Pour voir si les anomalies des courbes précédentes entre 60 et 80 mm sont dues à une modification de la cinétique ou plus simplement à des phénomènes d'appareillage (par exemple, stagnation du chlore dans le tube laboratoire par suite du faible débit), nous effectuons un essai sous grand débit d'oxygène (170 cc/mm O₂). La réaction s'effectue plus vite entre 0 et 10 mm (voir figure n° 15), mais le rendement devient ensuite équivalent à celui qui avait été obtenu lors du premier essai.

Cependant l'anomalie que nous avons observé précédemment disparaît, et nous pouvons donc l'attribuer à un phénomène parasite.

Les résultats sont représentés sur le tableau X-C.

TABLEAU X-C

Temps (minutes)	R _{conv. Cl₂} %	Temps (minutes)	R _{conv. Cl₂} %
5	10	45	66,5
8	33	50	69,5
10	43	55	70
13	48,5	60	70,2
15	54,5	65	70,5
20	56	70	70,5
25	(60)	80	71,5
30	62	90	72,5
35	63,5	2 heures	73,5
40	67		

X.1.4 - Etude du rendement différentiel moyen.

On considère le rendement au temps T, R_T et le rendement au temps (T + 5), R_{T+5}. On aura $r_{(T+5)} = R_{(T+5)} - R_T$. Ce rendement est une expression de la vitesse moyenne de la réaction de cinq en cinq minutes.

La courbe tracée sur la figure n° 16 montre que le rendement différentiel moyen, donc la vitesse de la réaction, est maximum au bout de dix minutes d'essai puis décroît ensuite lentement, l'anomalie existant entre 60 et 90 mm disparaissant sous grand débit d'oxygène.

X.1.5 - Fraction volumique de chlore dans les gaz.

On mesure le volume gazeux d'oxygène injecté à l'entrée du four en cc/mm. A partir du rendement intégral, nous pouvons calculer le volume en chlore formé en fonction du temps.

Nous pouvons donc déterminer le rapport :

$$\frac{V_{Cl_2}}{V_{O_2} + V_{Cl_2}} \sim \frac{V_{Cl_2}}{V_{O_2}}$$

et suivre sa variation en fonction du temps.

Le calcul a été effectué pour les essais 1 et 2 et la courbe représentative est tracée sur la figure n° 17.

Cette fraction volumique est maximum au bout de 15 mm d'essai et atteint 4,7 % pour l'essai sous 80 cc/mm. Pour l'essai 2, nous atteignons 7 % à 25 minutes d'essai, sous 30 cc/mm.

La fraction volumique décroît ensuite lentement.

Les essais qui viennent d'être effectués montrent que la réaction d'oxydation se fait rapidement à 850°C. En quinze minutes, sous 80 cc/mm O₂, nous transformons les $\frac{5}{7}$ du chlorure de sodium qui sera oxydé, en trente minutes les $\frac{6}{7}$. Le choix de 90 mn de réaction qui a été fait précédemment paraît donc valable, et nous obtenons à 1 ou 2 % près le rendement limite dans des conditions expérimentales données.

X.2 - INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU MELANGE REACTIONNEL SUR LE RENDEMENT DE LA REACTION.

Nous avons effectué cette étude afin surtout de déterminer la composition optimum du mélange réactionnel permettant à 850°C d'obtenir un rendement maximum en halogène.

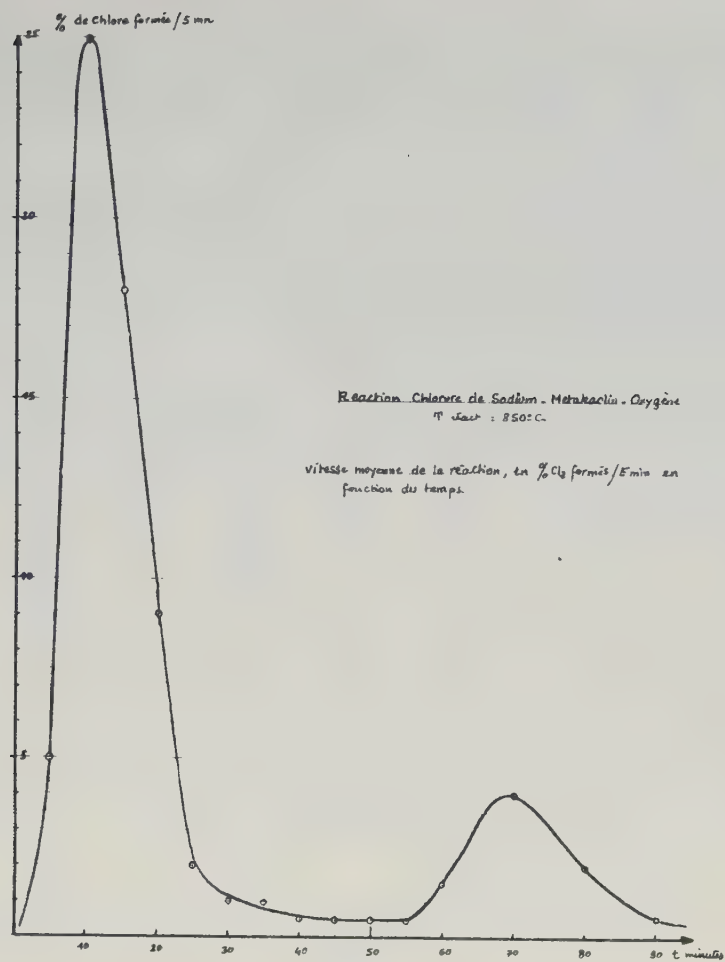


Fig. 16

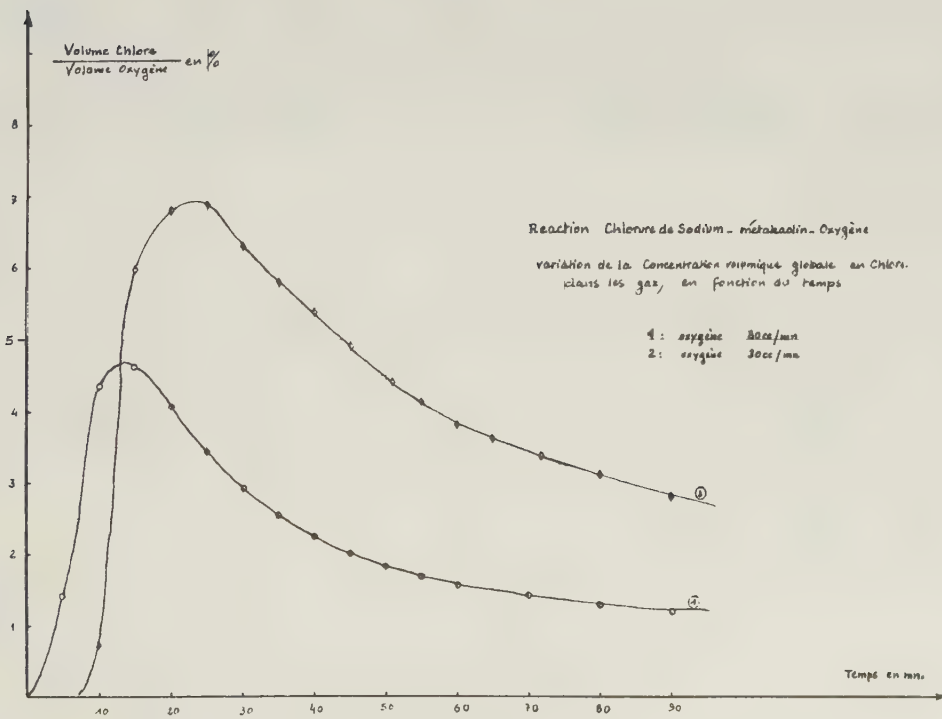
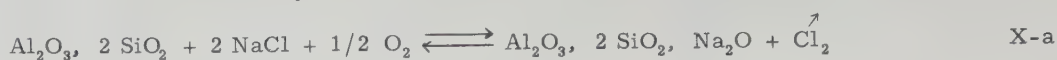


Fig. 17

La stoechiométrie normale serait, comme l'indique l'équation réactionnelle ci-dessous :



1/2 mole métakaolin/1 mole NaCl.

Cependant, nous avons utilisé dans la plupart de nos essais un mélange équimoléculaire NaCl-Kaolin, qui, comme on le verra, donne dans tous les cas des rendements supérieurs.

Pour étudier l'influence de la composition du mélange réactionnel sur le rendement en chlore, nous avons préparé une série d'échantillons qui sont décrits dans le tableau X-D ci-après :

TABLEAU X-D

Kaolin moles	NaCl moles	Mole kaolin/ Mole NaCl	p NaCl (grammes)	p Kaolin (grammes)
1/400	1/200	1/2	0,293	0,555
1/200	1/200	1	0,293	1,110
3/400	1/200	1,5	0,293	1,665
1/100	1/200	2	0,293	2,220
3/400	1/400	3	0,1465	1,665

X.2.1 - Etude à 1200°C.

Nous avons réalisé ce travail avec un métakaolin purifié par attaque chlorhydrique. Les résultats obtenus sont reproduits ci-dessous.

TABLEAU X-E

Composition	R _{conv. Cl₂}
2 NaCl, (Al ₂ O ₃ , 2 SiO ₂)	30
NaCl, (Al ₂ O ₃ , 2 SiO ₂)	44
NaCl, 2 (Al ₂ O ₃ , 2 SiO ₂)	73
NaCl, 3 (Al ₂ O ₃ , 2 SiO ₂)	84

Pour une réaction effectuée à 1200°C, le rendement de conversion croît avec la teneur en kaolin du mélange réactionnel, et tend vers un maximum pour 3 moles de kaolin par mole NaCl. La courbe représentative est tracée sur la figure n° 18.

X.2.2 - Etude à 850°C.

Cette étude expérimentale a été faite avec un métakaolin brut, calciné à 800°C pendant huit jours.

Les essais réalisés sont reproduits dans le tableau ci-dessous :

essai	Moles Kaolin /Mole NaCl	R _{conv. Cl₂}	Δp	% NaCl volatilisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réaction	R _{Cl₂}
f1	1/2	26	0,1123	26	48	74	35
f2	1/2	29					
d3	1	76	0,1483	14,7	9	85,3	89,5
f4	1,5	79	0,1522	14,7	6	85,3	93
f3	1,5	78	0,1473	13,5	8,5	86,5	90,5
f5	2	68	0,1487	18,7	13	81,3	84
f6	3	45	0,1466	29	26	71	63,5

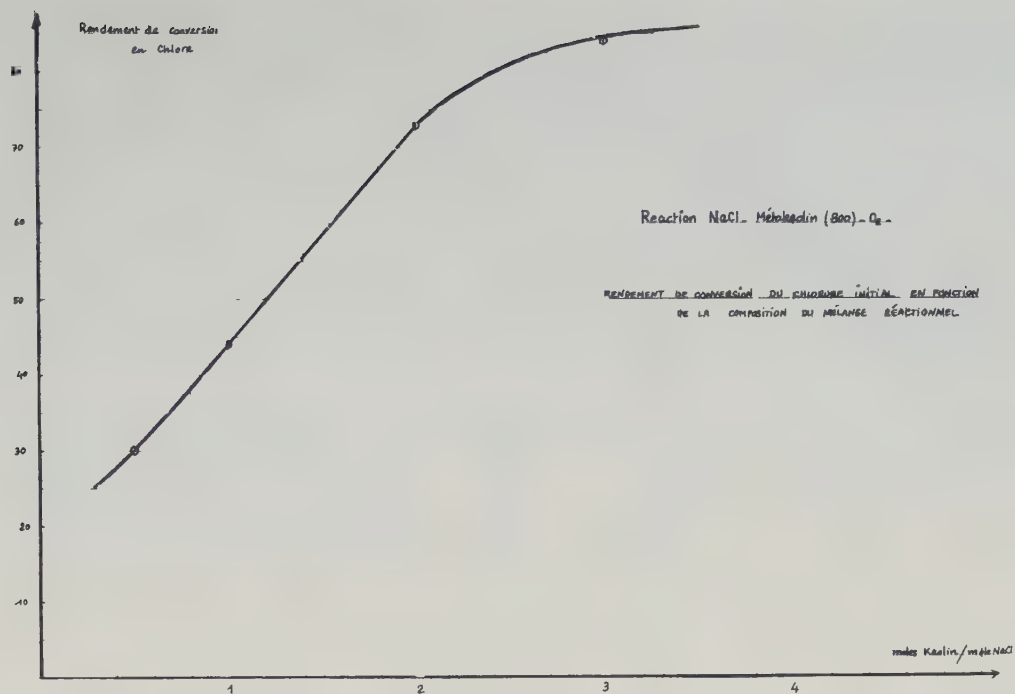


Fig. 18

Un excès de métakaolin ne favorise pas la réaction, contrairement à ce qui avait été observé à 1200°C, et la proportion optimum serait, comme le montre la figure n° 19, 1,3 moles Kaolin/mole NaCl.

Quand nous effectuons un essai avec les proportions données par l'équation réactionnelle, soit 2 moles NaCl/mole kaolin, la proportion de chlorure de sodium résiduel est très grande (48 %) ainsi que la proportion de chlorure de sodium volatilisé (26 %).

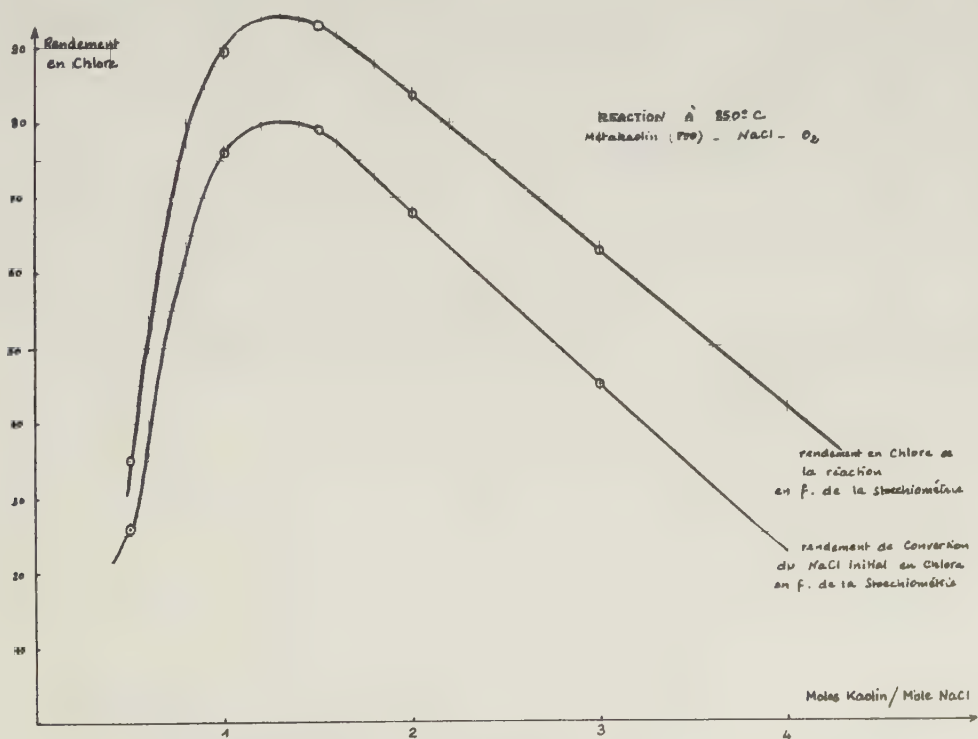


Fig. 19

On peut relier le pourcentage de chlorure alcalin volatilisé à la teneur en kaolin du produit; Quand il n'y a pas suffisamment d'accepteur, le pourcentage de volatilisation est élevé. Par contre, quand il y en a beaucoup (essai f5 et f6) le pourcentage de volatilisation est à nouveau élevé ce qui paraît à première vue contradictoire. Cependant l'influence d'une réaction exothermique au sein du produit peut être considérée. Cette réaction exothermique provoque une grande volatilisation du chlorure de sodium, et le pourcentage de NaCl volatilisé varierait en raison directe de l'intensité de la réaction, donc de la quantité de métakaolin.

En ce qui concerne le chlorure de sodium résiduel, il est logique d'en avoir beaucoup pour les essais f5 et f6, étant donné que la grande dilution du chlorure alcalin dans le kaolin le masque à l'oxygène. Quand il y en a beaucoup pour les essais f1 et f2, on peut admettre que le mélange n'est pas assez réactif vis à vis du chlorure de sodium, cette fois-ci à cause d'une quantité insuffisante de métakaolin.

Les pourcentages de NaCl résiduel et de NaCl volatilisé sont représentés sur la figure n° 20.

On voit sur les figures n° 19 et n° 20 que la réactivité optimum est obtenue avec 1,3 moles kaolin/mole NaCl.

Dans ces conditions nous avons :

$$R_{\text{conv. Cl}_2} = 80 \%$$

$$R_{\text{Cl}_2} = 94 \%$$

$$\% \text{ NaCl volatilisé} = 14 \%$$

$$\% \text{ NaCl résiduel} = 5 \%$$

Il est intéressant de noter que dans le travail sur l'hydrolyse du chlorure de sodium en présence de kaolin, de I.I. Kitaigorodski et V.I. Bokunyaeva (réf. 6), nous trouvons des résultats analogues.

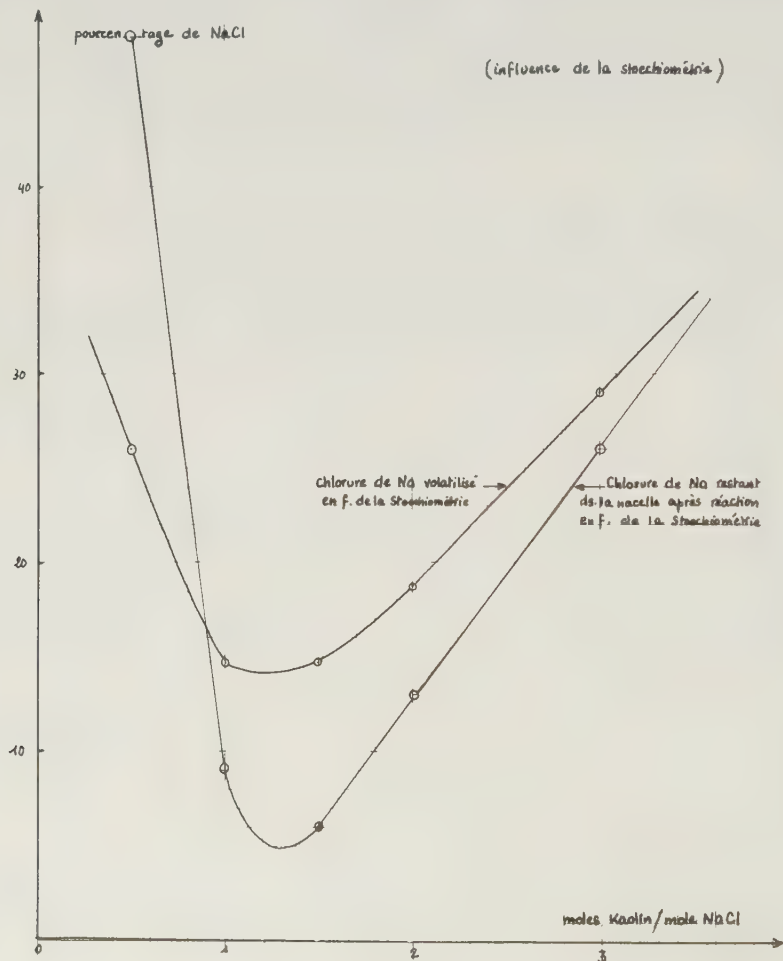


Fig. 20

Ceux-ci utilisent des charges d'environ 6 g dont les proportions moléculaires sont notées sur la figure n° 21. Trois séries d'essais sont effectuées avec ces trois compositions centésimales.

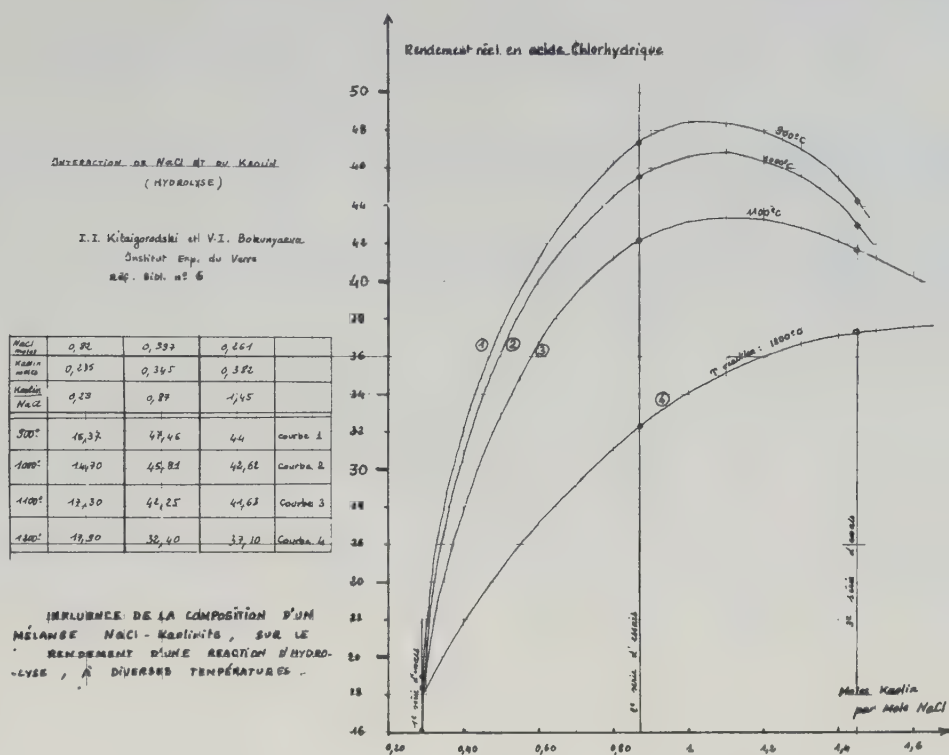


Fig. 21

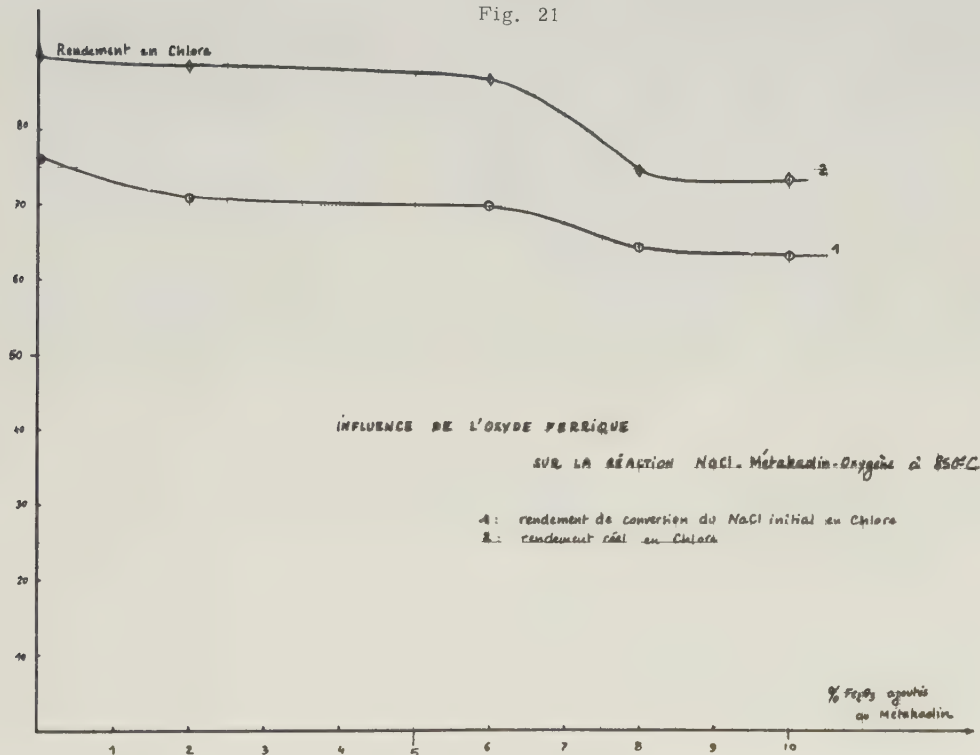


Fig. 22

Nous pouvons déduire de leurs résultats le réseau de courbes que nous avons représenté sur la figure n° 21. On voit que, comme pour l'oxydation, l'influence d'un excès de kaolin est bénéfique à 1200°C, mais néfaste à des températures de réactions inférieures.

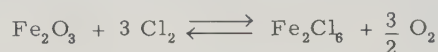
Le maximum est situé un peu plus bas, à 1,1 moles kaolin/mole NaCl, mais l'analogie de ces courbes avec celles que nous avons obtenu est assez frappante.

X.3 - ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ADDITION D'OXYDE FERRIQUE AU MELANGE REACTIONNEL.

Nous avons mis en évidence dans le chapitre 8 l'influence de la purification de la kaolinite sur le rendement de conversion du produit initial en chlore.

Cette purification vise essentiellement à extraire le plus possible d'oxyde ferrique. On remarque en effet lorsqu'un nombre assez grand d'essais sont effectués dans un tube laboratoire, que les dépôts sublimés de chlorure de sodium qui se forment dans les parties froides sont teintés de jaune. Leur mise en solution montre la présence de Fe^{3+} sous forme d'oxyde ou de chlorure, ou encore d'oxychlorures.

Ces composés chlorés peuvent se former par la réaction réversible.



Le chlorure ferrique étant susceptible de se dissocier dans les parties froides du tube en chlore et oxyde ferrique.

Nos essais consistent à préparer des mélanges de métakaolin brut et d'oxyde ferrique calciné contenant respectivement 2-4-6-8 et 10 % en poids d'oxyde ferrique ajoutés mécaniquement, afin de voir l'influence de ce dernier sur le rendement de la réaction.

Les résultats sont consignés dans le tableau X-G, et représentés sur la figure n° 22.

TABLEAU X-G

N° essai	% Fe_2O_3 ds kaolin	R_{Cl_2}	% NaCl volatilisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réaction	R_{Cl_2}
C 5	3,16	71	19,7	9,3	80,3	88,5
C 3	7,16	70	19,5	10,5	80,5	87
C 2	9,16	64,5	18,2	17,3	81,8	74,5
C 1	11,16	63,5	14,7	21,8	85,3	73,5
d 3	1,16	76	14,7	9	85,3	89,5

Nous voyons d'après les courbes représentatives, que l'influence d'un oxyde de fer ajouté mécaniquement au métakaolin est très faible. Par contre, l'influence de l'oxyde ferrique combiné au métakaolin est certainement fort différente, ce qui pourrait expliquer les différences de rendement obtenues entre un kaolin brut et un kaolin purifié par attaque chlorhydrique. Nous verrons dans le chapitre XVII que cette différence de rendement est due principalement à une différence de surface spécifique.

X.4 - ETUDE DE L'INFLUENCE D'AUTRES FACTEURS.

D'autres facteurs influent sur le rendement de la réaction. Nous avons déjà mis en évidence l'influence des principaux, c'est-à-dire :

- Temps de calcination du métakaolin
- Température de calcination du métakaolin
- Température de réaction
- Temps de réaction
- Composition du mélange réactionnel
- Débit d'oxygène.

Il s'agit là des variables principales, et qui d'ailleurs sont celles qui se mesurent avec le plus de facilité. Cependant, comme nous allons le voir, d'autres facteurs influent sur le rendement

Nous ne les connaissons sans doute pas tous et il en résulte que des essais paraissant identiques, donnent des rendements fort différents.

Les facteurs que nous allons étudier ici concernent principalement l'état du mélange et nous allons étudier tout d'abord l'influence de la compression.

X.4.1 - Influence de la compression du mélange sur le rendement de la réaction.

Le métakaolin est un produit de volume spécifique apparent assez élevé (1,4 à 1,5 cm³/g). Cependant, le volume spécifique réel est faible (0,39 cm³/g). De Keyser (réf. 65) ce qui montre que la poudre est assez expansée.

Des essais effectués dans des conditions identiques avec des kaolins cuits à des températures diverses, pour une réaction effectuée à 850°C, montrent que l'état de compression du mélange joue.

On effectue une série d'expériences avec un mélange chlorure de sodium métakaolin équimoléculaire, le produit pouvant se présenter de deux manières.

a) disposé tel quel dans la nacelle

b) comprimé légèrement à l'aide d'une spatule, de façon à réduire son volume spécifique sensiblement de moitié.

Les résultats sont consignés sur le tableau X-H ci-après :

TABLEAU X-H

N° essai	mélange	T° calcinat. kaolin	R _{conv.} Cl ₂	% NaCl volatilisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réaction	R _{Cl₂}
a ₄	tel quel	700	68	17,5	22,5	82,5	73
a ₂₆	comprimé spatule		67	14,5	18,5	85,5	79,5
a ₁₉	tel quel	750	69	18	13	82	84
a ₂₇	comprimé spatule		72	12,5	15,5	87,5	82,5
a ₁₇	tel quel	800	69,5	16	14,5	84	83
a ₂₈	comprimé spatule		75	13,5	11,5	86,5	86,5
a ₆	tel quel	850	54	20	26	80	67,5
a ₂₉	comprimé spatule		55,5	20	24,5	80	69,5

Temps de calcination préalable du kaolin : six heures.

T° réaction : 850°C

Débit O₂ = 40 cc/mm

durée de réaction : 1 h 30.

La compression du produit est doublement bénéfique, car elle augmente légèrement le rendement de conversion en chlore et diminue le pourcentage de volatilisation du chlorure alcalin. Le rendement est donc plus élevé.

La différence entre ces deux modes de présentation ne se fait sentir que pour le domaine du métakaolin, dans la zone de pointe.

Nous avons d'ailleurs toujours pratiqué une légère compression du produit réactionnel depuis le début des essais, mais pour des raisons technologiques puisqu'on risque moins de la sorte de perdre du produit.

X.4.2 - Influence du pastillage du mélange sur la réaction.

(Réactions avec du métakaolin brut calciné 200 h à 800°C).

Nous préparons un mélange équimoléculaire NaCl-Kaolin qui est pastillé sous 20 T/cm²; quelques essais sont effectués avec ce produit. On remarque par exemple dans l'essai b₄ que le ren-

TABLEAU X-I

N° essai	T° réact.	Temps	nature du mélange	R _{conv. Cl₂}	% NaCl volatilisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réaction	R _{Cl₂}
b ₄	850°C	1 h 30	mélange 1:1 NaCl- kaolin	78	18	4	81	96,5
résultats moyens donnés par les figures 7 à 10				76 à 82	13	6	87	93

* pastillé sous 20 T/cm², essai sur 1,7961 g mélange.

dement de conversion est dans la moyenne des résultats obtenus. Par contre, si le pourcentage de volatilisation est plus élevé (réduction possible de la surface spécifique), le chlorure de sodium résiduel est plus faible et en définitive, le rendement réel atteint presque 100 %.

X.4.3 - Etat physique du mélange et diffusion du NaCl dans le produit.

X.4.3.1 -

Les mélanges chlorure de sodium métakaolin utilisés pour effectuer la réaction sont mélangés le mieux possible à l'aide d'une spatule, sur une feuille de papier à précipités, avant d'être introduits dans la nacelle où ils subiront la réaction d'oxydation.

Comme il reste après réaction une certaine quantité de NaCl dans le produit, nous pouvons nous demander dans quelle mesure il diffuse au sein de la masse réactive et si nous allons le retrouver au fond de la nacelle ou en surface.

Sur le produit obtenu par réaction entre métakaolin et NaCl à 850°C, on prélève quatre couches successives qui sont chacune intimement broyées et sur lesquelles nous effectuons un dosage.

Le dosage volumétrique donne :

0,87 % NaCl dans E
0,68 % NaCl dans M₂
0,70 % NaCl dans F.



La mesure de la hauteur des raies 111 et 220 du NaCl ($d = 3,258$ et $1,994$) donne les résultats suivants :

TABLEAU X-J

Echantillons	$h_{(110)}$	$h_{(220)}$
F	3,0 mm	3,0
M ₁	4,0	4,0
M ₂	4,0	3,0
E	5,0	4,0

TABLEAU X-K

N° essai	T réact.	Temps	nature du mélange	R _{conv. Cl₂}	% NaCl volatilisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réact.	R _{Cl₂}
d ₇	850	1 h 30	au fond de la nacelle, 0,293 g NaCl recouverts de 1,110 g kaolin	75	16	9	84	89,5
résultats moyens donnés par les figures 7 à 10				76 à 82	13	6	87	93
b ₅	850	1 h 30	1,4046 g mél. NaCl-Kaolin . 1:1, recouvert de 0,9874 g kaolin	80	9	11	91	88

Nous constatons qu'il y a une très légère diffusion vers le haut entraînant une accumulation de chlorure de sodium dans la partie supérieure de la nacelle.

Ce résultat suggère l'essai d₇. On dispose au fond de la nacelle le chlorure de sodium et on le recouvre de métakaolin, sans aucun mélange préalable. L'essai ayant été effectué, nous mesurons le rendement en chlore.

Les résultats obtenus montrent que si la proportion de chlorure de sodium volatilisé est légèrement supérieure à la normale, il reste assez peu de chlorure résiduel et en définitive le rendement réel en chlore est dans la zone de résultats obtenus avec le mélange 1:1 NaCl-Kaolin.

X.4.3.2 -

Dans l'essai b₅ par contre, on a essayé de réduire la volatilisation du chlorure de sodium en recouvrant le mélange réactif d'un excès de kaolin. La volatilisation est bien freinée puisqu'elle passe de 13 à 9 %, mais, comme dans les essais avec un excès de kaolin, la proportion de chlorure résiduel est élevée (11 au lieu de 6 %) à cause du manque de contacts entre oxygène et chlorure de sodium. Le rendement de conversion est élevé, mais le rendement réel est inférieur à la normale pour cette même raison.

X.4.3.3 -

Nous effectuons enfin les essais suivants :

On broie du chlorure de sodium anhydre au mortier d'agate, de façon à obtenir une poudre impalpable. Cette poudre est mélangée dans les proportions réactionnelles avec du métakaolin.

Nous effectuons l'essai b₂.

TABLEAU X-L

N° essai	T° réact.	Temps	nature du mélange et observations	R _{conv. Cl₂}	% NaCl volatilisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réact.	R _{Cl₂}
b ₂	850	1 h 30	NaCl broyé au mortier d'agate et mélangé avec du métakaolin	82,5	13,5	4	86,5	95,5 %
résultats moyens donnés par les figures 7 à 10				76 à 82	13	6	87	93
b ₆	850	1 h 30	mélange 1:1 NaCl-métakaolin broyé très finement au mortier d'agate	59	20	21	80	74
d ₄	850	1 h 30		60	22,5	17,5	77,5	77,5

Cette méthode permet d'atteindre la limite supérieure des rendements obtenus en présence du mélange chlorure de sodium-métakaolin. Les contacts à la fusion du chlorure alcalin sont optimum entre les deux produits, et la proportion de chlorure résiduel est particulièrement basse.

Par contre, comme les essais b₆ et d₄ le montrent, si on effectue au mortier d'agate un broyage des deux réactifs en présence, un essai d'oxydation de la poudre obtenue montre que le rendement est particulièrement faible. Il reste en particulier trois à quatre fois plus de chlorure n'ayant pas réagi que dans les essais normaux.

Nous pouvons supposer que dans ce cas, nous avons entouré par broyage chaque parcelle de chlorure de sodium d'une gangue de métakaolin et qu'à la fusion du chlorure de sodium, la gangue de métakaolin a protégé ce dernier de l'oxydation.

X.4.4 - Influence de la surface de contact entre réactifs et oxygène.

Ces essais ont été effectués avec du métakaolin purifié, et nous n'avons pas mesuré les pertes de poids. Cependant, les résultats obtenus sont assez significatifs.

Nous utilisons un kaolin calciné à 1000°C (fin du domaine de stabilité de la phase spinelle) avec lequel trois séries d'essais ont été réalisées.

On utilise $\frac{3}{200}$ mol NaCl = 0,8775 g, et $\frac{1,5}{200}$ mol kaolin : 1,665 g.

C'est donc un mélange 2:1 en NaCl.

Les expériences sont effectuées à 1180°C pendant 1 heure 30.

TABLEAU X-M

N° Essai		R _{conv. Cl₂}
3	3/200 mol NaCl : 1,5/200 mol kaolin dans une nacelle.	20 %
5	3/200 mol NaCl : 1,5/200 mol kaolin, répartis dans deux nacelles.	43 %
6	3/400 mol NaCl : 1,5/400 mol kaolin, mêmes conditions que (3).	53 %

Si le mélange réactionnel est réparti entre deux nacelles, la surface d'échange entre le produit solide et la phase gazeuse oxydante est doublée, et le rendement est sensiblement multiplié par deux.

En prenant la moitié du mélange réactionnel utilisé précédemment, nous augmenterons encore la surface de contact entre les réactifs et le rendement croît encore puisqu'il passe de 43 à 53 %.

L'influence de la surface de contact entre réactifs solides et oxygène est donc loin d'être négligeable, c'est pourquoi nous avons toujours effectué les essais dans des nacelles de formes identiques, et avec des compressions identiques du produit, de façon à toujours avoir des surfaces d'échange équivalentes.

CHAPITRE XI

RÉACTION ENTRE CHLORURE DE SODIUM, METAKAOLIN ET OXYGÈNE ENTRE 1200 ET 1700 °C

Les essais réalisés entre 1200 et 1700°C ont été effectués avec le four DANOUE à résistance de rhodium fritté. Le montage du tube laboratoire a été décrit dans le paragraphe VI-2, et représenté sur la figure 2.

Nous montrons sur la figure n° 23 une photographie de l'installation haute température en fonctionnement. On distingue de droite à gauche :

- a) l'alimentation en oxygène,
- b) le groupe de dessiccation composé d'un tube à silicagel et de deux tubes à anhydride phosphorique,
- c) le four de préchauffage construit au laboratoire,
- d) le four principal, disposé sur un socle métallique qui supporte également le tube laboratoire, afin que celui-ci ne porte pas sur la résistance,
- e) les flacons laveurs, raccordés par rôdages à une pièce en silice (représentée avec son montage métallique sur la figure 2) et raccordée elle-même au tube d'alumine.

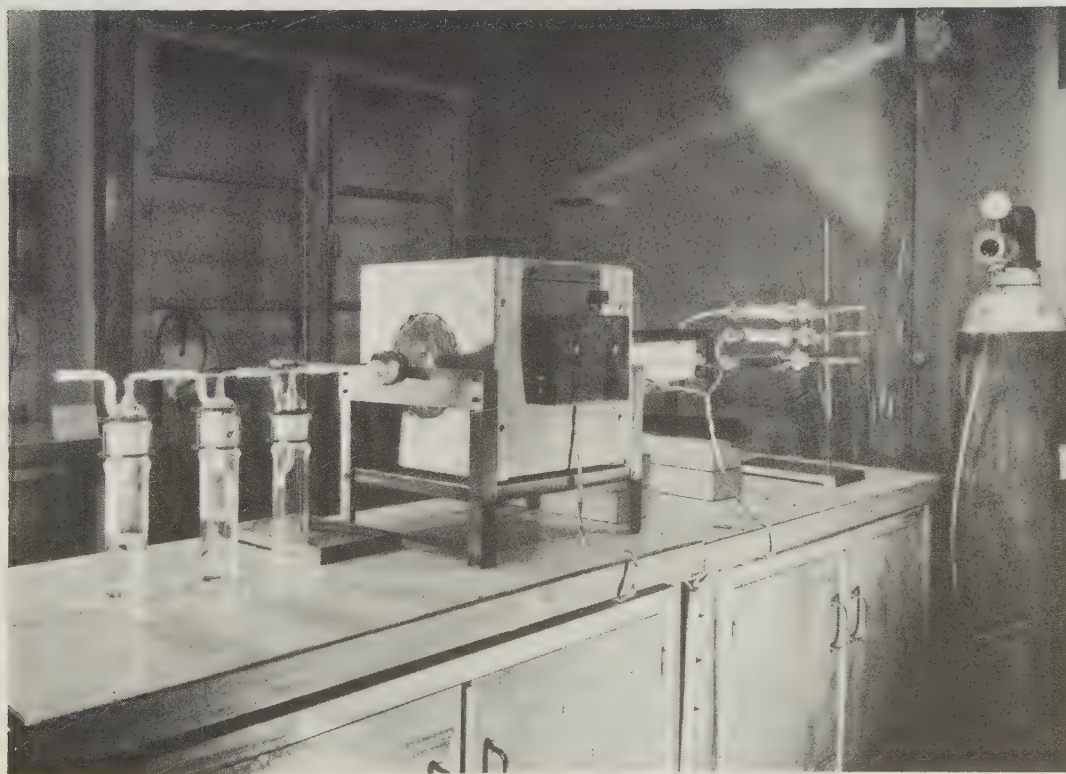


Fig. 23

XI.1 - CONDITIONS GENERALES DES ESSAIS.

0,293 g NaCl (1/200 mole)

1,110 g métakaolin (1/100 mole)

débit oxygène = 40 cc/mm

durée des essais = 1 h 30.

Après réaction, on rince la pièce terminale en quartz, dans laquelle un dépôt de chlorure de sodium s'est formé, et on joint la solution à la liqueur de barbotage que l'on jauge comme précédemment à 500 cc avant dosage.

Nous effectuons le dosage du chlore par iodométrie, nous pratiquons des mesures thermopondérales afin de calculer le rendement réel en chlore, et nous dosons chlore et chlorure dans la liqueur sodique par microdiffusion de CONWAY.

XI.2 - PHENOMENES OBSERVES EN COURS DE REACTION.

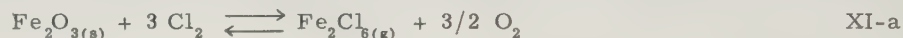
XI.2.1 - Départ du fer sous forme de Fe_2Cl_6

Nous observons une assez importante volatilisation du chlorure de sodium qui paraît croître entre 1200 et 1600°C, mais qui est en réalité sensiblement constante.

Elle s'accompagne du départ de l'oxyde ferrique contenu dans le métakaolin, qui se volatilise sous forme de Fe_2Cl_6 et se dépose dans la pièce terminale en quartz et dans le flacon de garde.

Cette volatilisation se produit en début de réaction, donc au moment où la concentration en chlore dans les gaz est maximale. Le dépôt jaune de chlorure ferrique est ensuite rapidement recouvert de chlorure de sodium sublimé.

Ce chlorure ferrique peut se former par la réaction réversible.



X.2.2 - Comportement des nacelles.

Les nacelles d'alumine frittée étanche, comme nous l'avons signalé précédemment, sont contaminées par l'oxyde ferrique qui migre à l'intérieur et les traverse de part en part. Elles se supportent guère plus de deux essais.

Nous avons essayé d'utiliser des nacelles en zircone frittée étanche ; elles sont très robustes tant que le produit n'a pas fondu mais, dès que la fusion se produit, le liquide traverse la nacelle et va endommager le tube laboratoire.

XI.3 - DEROULEMENT ET COMPTE RENDU DES ESSAIS.

Nous effectuons une série d'essais entre 1200 et 1700°C. Le rendement en chlore est mesuré par iodométrie. Pour avoir des mesures thermopondérales exactes, nous devons tenir compte de la perte de poids du métakaolin seul. En admettant que ce métakaolin se transformera en mullite plus cristobalite, une faible partie de la silice peut se volatiliser au cours de la réaction, ainsi que les dernières traces d'eau contenues par le produit. La mullite fond à 1920°C (74).

XI.3.1 - Perte de poids du métakaolin à haute température.

Nous pesons 1,110 g de métakaolin que l'on dispose dans une nacelle d'alumine AFB. La nacelle pleine est pesée, puis calcinée 1 h 30 à 850°C afin d'éliminer toute trace d'eau. On le repèse (P_2), puis on la porte à haute température pendant 90 mm. Une troisième pesée est effectuée après calcination (P_3) et la différence $P_2 - P_3$ nous donne la perte de poids du métakaolin seul, dont nous tiendrons compte dans nos calculs.

Cette perte de poids est pratiquement négligeable, bien que la calcination du kaolin s'accompagne d'un frittage à partir de 1500°C. Ce frittage est très important pour l'essai 3 (1600), et s'accompagne d'un déplacement de la baguette de kaolin qui se détache nettement des parois de la nacelle. Pour la nacelle 2 (1500) le frittage est plus faible ; cependant le retrait du produit est encore bien visible. Pour la nacelle 1 (1400) le retrait est très faible, mais le produit est fritté.

TABLEAU XI-A

N° essai	T essai	p métakaolin	P ₂	P ₃	Δp
3	1600	1,1103	17,6163	17,6145	0,0018
2	1500	1,1107	20,20445	20,20290	0,00155
1	1400	1,11075	18,2117	18,2105	0,0012
0	1300	1,1104	19,3467	19,3461	0,0006

XI.3.2 - Essais d'oxydation.

Les essais principaux sont décrits sur le tableau XI-B. On remarque que le rendement en chlore décroît légèrement jusqu'à 1400°C puis croît lentement ensuite jusqu'à 1600. La variation est cependant négligeable (écart maximum 7 %). Il est plus important de remarquer que le pourcentage de chlorure de sodium volatilisé reste sensiblement constant, et qu'il reste une assez grande quantité de chlorure alcalin dans le produit (de 13 à 17,5 %). On peut s'étonner de ce résultat, mais nous constaterons lors de l'étude cristallographique du produit ayant réagi à 1400°C, qu'il permet d'obtenir les réflexions caractéristiques du chlorure de sodium.

Nous verrons également que la phase métakaolin se transforme en mullite au cours de la réaction, les raies caractéristiques de ce composé devenant bien visibles après l'expérience. Cependant le métakaolin retient beaucoup plus de chlorure de sodium que la mullite employée comme accepteur dans des circonstances analogues (voir chapitre 13, page 104). En effet, le métakaolin offre au chlorure de sodium une surface spécifique beaucoup plus élevée, ce qui permet son adsorption sur la surface de l'accepteur avant que ce dernier n'ait eu le temps de se transformer en mullite.

Les résultats obtenus entre 700 et 1200°C pour le métakaolin (chapitre 8) ont été joints aux résultats du tableau XI-B, et nous avons tracé sur la figure n° 24 les courbes de rendement de 700 à 1600°C.

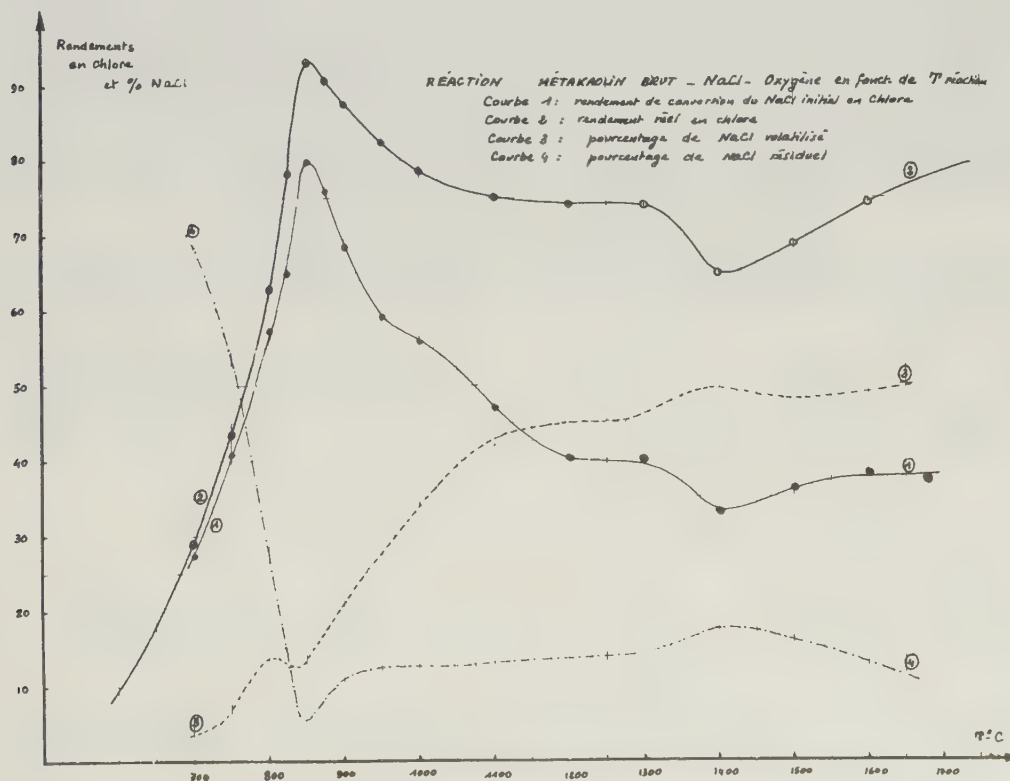


Fig. 24

TABLEAU XI-B

N° colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
N° essai	T° réact.	R conv.	Δp	Δp kaolin	Δp réel	% NaCl volatilisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réaction	R _{Cl₂}	R _{conv. Cl₂ + NaCl Vol.}	résultat méthode CONWAY
e ₂₂	1200	41	0,1899			45,5	13,5	54,5	75	86,5	
r ₁₉	1300	40	0,1898	0	0,1898	46	14	54	74	86	49
r ₂₀	1400	33	0,1922	0,0012	0,1910	49,5	17,5	50,5	65	82,5	46
r ₂₁	1500	36	0,1923	0,0015	0,1908	48	16	52	69	84	50
r ₂₄	1600	38	0,1974	0,0018	0,1956	49	13	51	74,5	87	56
r ₂₃	1600	40									
r ₂₅	1680	37									

Cette figure illustre très bien l'écart croissant avec la température qui existe entre le rendement de conversion et le rendement réel. Cet écart est dû à la volatilisation et croît avec elle.

$$\left(R_{\text{réel}} = \frac{R_{\text{conv.}}}{100 - R_{\text{NaCl}_v}} \right)$$

XI.4 - ETAT DE LA PHASE SOLIDE APRES REACTION, DE 800 A 1600°C.

La phase solide subit un frittage dont l'intensité augmente avec la température.

Des produits ayant réagi à 850°C pendant 90 minutes, présentent un volume final égal ou presque à leur volume initial. On peut juste parler d'un léger "collage" du résidu.

A partir de 1000°C, le frittage proprement dit commence et le produit réactionnel perdra progressivement sa teinte rougeâtre, due à l'oxyde de fer. On trouve parfois une partie du résidu plus teintée que le reste, en extrémité de nacelle, comme si l'oxyde ferrique avait migré dans le produit.

Enfin, ce frittage s'accompagne d'une diminution du volume spécifique du produit, qui se détache des parois de la nacelle.

Comme nous l'avions dit précédemment, cette diminution du volume spécifique du produit est déjà caractéristique du métakaolin ; elle se produit à partir de 1200°C, et devient bien visible à 1500°C.

En présence de chlorure de sodium par contre, entre 1000 et 1200, la diminution du volume spécifique s'accroît ainsi que le frittage. On trouve à 1200°C des parties superficiellement fondues, et le retrait s'accompagne de la formation d'orifices dans la masse solide, nettement visibles par examen microscopique.

La mullite fond à 1920°C et la néphéline à 1526°C. Notre produit contient 25 % environ de néphéline et 75 % de mullite. Il est entièrement fondu à 1500°C. Cette fusion s'accompagne de dégagements gazeux et nous avons constaté qu'il se forme une pellicule de matière fondue qui peut masquer le produit à l'action de l'oxygène.

XI.5 - COMPOSES RECUEILLIS DANS LA LIQUEUR DE BARBOTTAGE.

XI.5.1 - Hydroxydes métalliques.

Cette liqueur est une solution de soude sensiblement normale. Après réaction, elle contient de l'hypochlorite et du chlorure de sodium.

Si on laisse cette liqueur reposer quelques jours, on observe la formation d'un précipité d'hydroxydes. L'analyse montre que ce précipité est formé en majeure partie d'hydroxydes de fer, mais contient aussi Al(OH)₃ et Cr(OH)₃ à l'état de traces (on peut mettre Cr³⁺ en évidence par oxydation en milieu acide, en acide perchromique instable, extractible dans une solution d'alcool isomérique qu'il colore en bleu).

L'analyse montre aussi la présence de traces de silice, sous forme de silicate de sodium. Cette précipitation se produit plus faiblement en-dessous de 1200°C.

Notons que cet entraînement des oxydes FeO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 sous forme de chlorures volatils, conduit à une purification de la néphéline formée dans la nacelle.

XI.5.2 - Chlorure de sodium.

La colonne 11 du tableau XI-B donne les résultats du dosage chlore plus chlorure effectué par la méthode de CONWAY sur la liqueur de barbotage. Si nous la comparons à la colonne 10 qui donne le résultat réel, nous voyons qu'une très faible partie du chlorure volatilisé parvient jusqu'à la pièce terminale en silice et aux flacons laveurs. Cette proportion croît cependant avec la température. On peut la calculer à partir de ces valeurs, et nous trouvons : 20 % à 1300°C - 26 % à 1400°C - 29 % à 1500°C - 37 % à 1600°C, par rapport au chlorure total volatilisé. Ce résultat montre que les mesures thermopondérales sont indispensables pour avoir une évaluation exacte du rendement.

XI.6 - COMPARAISON A HAUTE TEMPERATURE ENTRE LE POUVOIR ACCEPTEUR DU META-KAOLIN ET CELUI D'AUTRES OXYDES.

Pour comparer la réactivité d'autres accepteurs à celle du métakaolin, nous effectuons quelques essais avec les composés suivants :

Alumine Baikowski, silice précipitée Prolabo, zircone Nobel Bozel, ainsi qu'avec un mélange Al_2O_3 , 2 SiO_2 .

XI.6.1 - Mélange Al_2O_3 + 2 SiO_2 .

On utilise une alumine Baikowski, mélangée avec de la silice précipitée Prolabo, dans les proportions du métakaolin.

Conditions :

$$1/200 \text{ mol.g } \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,510 \text{ g}$$

$$1/200 \text{ mol.g } \text{SiO}_2 = 0,600 \text{ g}$$

$$1/200 \text{ mol.g } \text{NaCl} = 0,293 \text{ g}$$

Essai pendant 90 mm, sous 50 cc/mm O_2 .

T° Essai	1200°C	1400°	1600°
R _{conv. Cl_2}	14,6 %	10 %	8 %

Le produit est fondu à 1600°C. Mais les rendements de conversion en chlore sont très faibles par rapport à ceux que nous avons obtenus avec le métakaolin.

XI.6.2 - Essai à 1600°C avec l'alumine.

Réaction :



Conditions :

$$1/200 \text{ mol.g } \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,510 \text{ g}$$

$$1/200 \text{ mol.g } \text{NaCl} = 0,293 \text{ g}$$

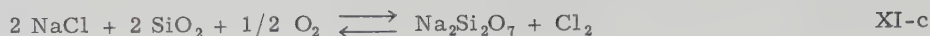
Essai à 1600°C-50 cc/ O_2 /mm - durée 1 h 30.

Rendement de conversion en chlore : 1 %.

Il y a une abondante volatilisation de NaCl , et le produit obtenu après réaction est pulvérulent.

XI.6.3 - Essai à 1600°C avec la silice.

Réaction.



(voir chapitre 3, page 30).

mêmes conditions que pour l'essai avec Al_2O_3 , avec :

0,600 g SiO_2 = 1/100 mole.

0,293 g NaCl = 1/200 mole.

Rendement de conversion en chlore : 2 %.

Vaporisation de NaCl très importante, le produit obtenu après réaction est fritté.

XI.6.4 - Essai à 1600°C avec la zircone.

Réaction.



Soit :

0,616 g ZrO_2 (1/200 mole)

0,293 g NaCl (1/200 mole), mêmes conditions que pour les essais précédents.

Il se produit une importante volatilisation du chlorure de sodium, et le résidu obtenu, de couleur jaune clair, est bien fritté.

XI.7 - CONCLUSION SUR LES ESSAIS A HAUTE TEMPERATURE.

La méthode qui consiste à mettre en contact du chlorure de sodium solide et du métakaolin dans une nacelle et à les faire réagir en les portant à haute température, devient déficiente au-dessus de 1200°C. Il y a alors compétition entre la volatilisation et l'oxydation du chlorure de sodium. Les deux semblent s'équilibrer entre 1200 et 1600°C puisque volatilisation et oxydation ont toutes deux des rendements sensiblement constants. Cependant, nous obtiendrions certainement des rendements plus élevés en faisant passer l'halogénure alcalin gazeux sur un lit poreux de métakaolin.

Les essais effectués à 1600°C montrent d'autre part la grande différence de réactivité entre le métakaolin et d'autres oxydes. Nous résumons les résultats qui ont été obtenus, par le tableau XI-D ci-dessous :

Réaction 1600°C

TABLEAU XI-D

Accepteur:	Métakaolin	Silice	Alumine	Zircone	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{ SiO}_2$
$R_{\text{conv. Cl}_2}$	38 à 40 %	2 %	1 %	1,5 %	8 %

Si la réaction d'oxydation entre NaCl et silice, ou alumine, ou mélange des deux apparaît thermodynamiquement possible à ces températures (voir 1ère partie, chapitre 3), la volatilisation du chlorure de sodium l'emporte nettement sur l'oxydation pour ces derniers composés, et la réaction donnera des rendements de conversion extrêmement faibles. Le métakaolin apparaît donc toujours comme l'accepteur le plus adapté à cette réaction.

CHAPITRE XII

RÉACTIONS D'OXYDATION DU CHLORURE DE SODIUM AU FOUR SOLAIRE

Nous étudions ici une série d'essais, effectués au four solaire avec du métakaolin et d'autres accepteurs.

XII.1 - DESCRIPTION DES INSTALLATIONS SOLAIRES A AXE VERTICAL DE MONTLOUIS.

Ces installations ont été réalisées en 1958. Quatre orienteurs plans de 2,50 m sur 3 m sont commandés par un asservissement mécanique qui leur permet d'effectuer des mouvements suivant deux axes perpendiculaires. Ils suivent le mouvement apparent solaire de façon que le rayonnement réfléchi qu'ils transmettent soit fixe et à axe vertical. Le rayonnement frappe quatre miroirs paraboliques de deux mètres de diamètre et de 85 cm environ de distance focale (figure n° 25 croquis a).

Ces fours solaires permettent de disposer d'une énergie de 2500 Watts sur une surface de 1,5 cm² environ. La température maximum atteinte avec des composés non réfléchissants est de l'ordre de 3000°C.

De telles unités solaires, en raison des énergies considérables concentrées au foyer, offrent des possibilités de travail particulièrement remarquables. En particulier, dans le cas qui nous concerne, le dispositif qui va être décrit nous permettra d'effectuer des essais sous oxygène dans des conditions difficilement réalisables par tout autre procédé.

XII.2 - MISE AU POINT D'UN MODE OPERATOIRE, ET D'UN APPAREILLAGE.

Des essais préliminaires ont été effectués au four solaire à l'aide d'un dispositif sous ballon représenté figure n° 25, croquis c.

Ils ont pour but d'essayer de dissoudre du chlorure de sodium dans le métakaolin fondu au four solaire, sous atmosphère non oxydante, de façon à obtenir un composé mixte avec lequel il serait plus facile de réaliser une réaction d'oxydation.

Ceci, car la fusion sous oxygène d'un mélange chlorure de sodium-métakaolin dégage d'abondantes vapeurs d'halogénure, qui occultent le rayonnement solaire et rendent rapidement la fusion impossible, ce qui nous obligerait à effectuer les essais en plusieurs fois.

La fusion du mélange permet finalement l'obtention d'un verre translucide, dévitrifié à la périphérie.

XII.2.1 - Fusion sous azote.

Il se dégage d'abondantes vapeurs de NaCl et la fusion vitreuse ne se produit que lorsque le chlorure de sodium cesse de se sublimer (auparavant, la faible proportion d'énergie calorifique qui n'est pas absorbée par le brouillard de chlorure alcalin, est utilisée pour volatiliser NaCl).

Le produit vitreux obtenu se dévitrifie au refroidissement et il faut le tremper à l'eau pour qu'il conserve son aspect transparent.

L'azote disponible est de l'azote technique, qui contient un peu d'oxygène, et il se dégage en cours de réaction des vapeurs d'acide chlorhydrique.

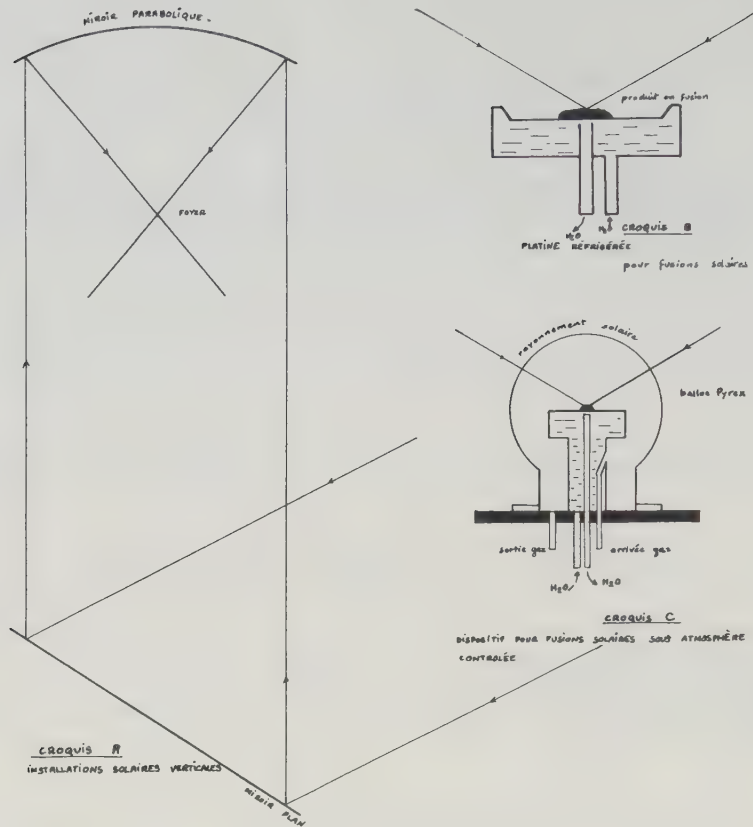


Fig. 25

XII.2.2 - Fusion sous argon.

Les mêmes inconvénients se présentent, mais il ne se dégage pratiquement pas de chlore.

XII.2.3 - Attaque du verre obtenu.

Cette attaque est faite par le carbonate double de sodium et de potassium dans un creuset de platine. Elle ne se fait complètement que si le produit est broyé au mortier d'ABICH puis au mortier d'agate et enfin tamisé de façon que sa granulométrie soit inférieure ou égale à 0,04 mm (tamis 17).

Essai sous azote : aucune trace de chlorure n'est décelable par le nitrate d'argent.

Essai sous argon : de très légères traces qui ne peuvent pas être dosées.

Il n'est donc pas possible de faire un verre mixte chlorure de sodium-métakaolin. Nous effectuerons donc les essais en présence du mélange réactionnel défini précédemment.

XII.2.4 - Appareillage utilisé dans l'étude de la réaction.

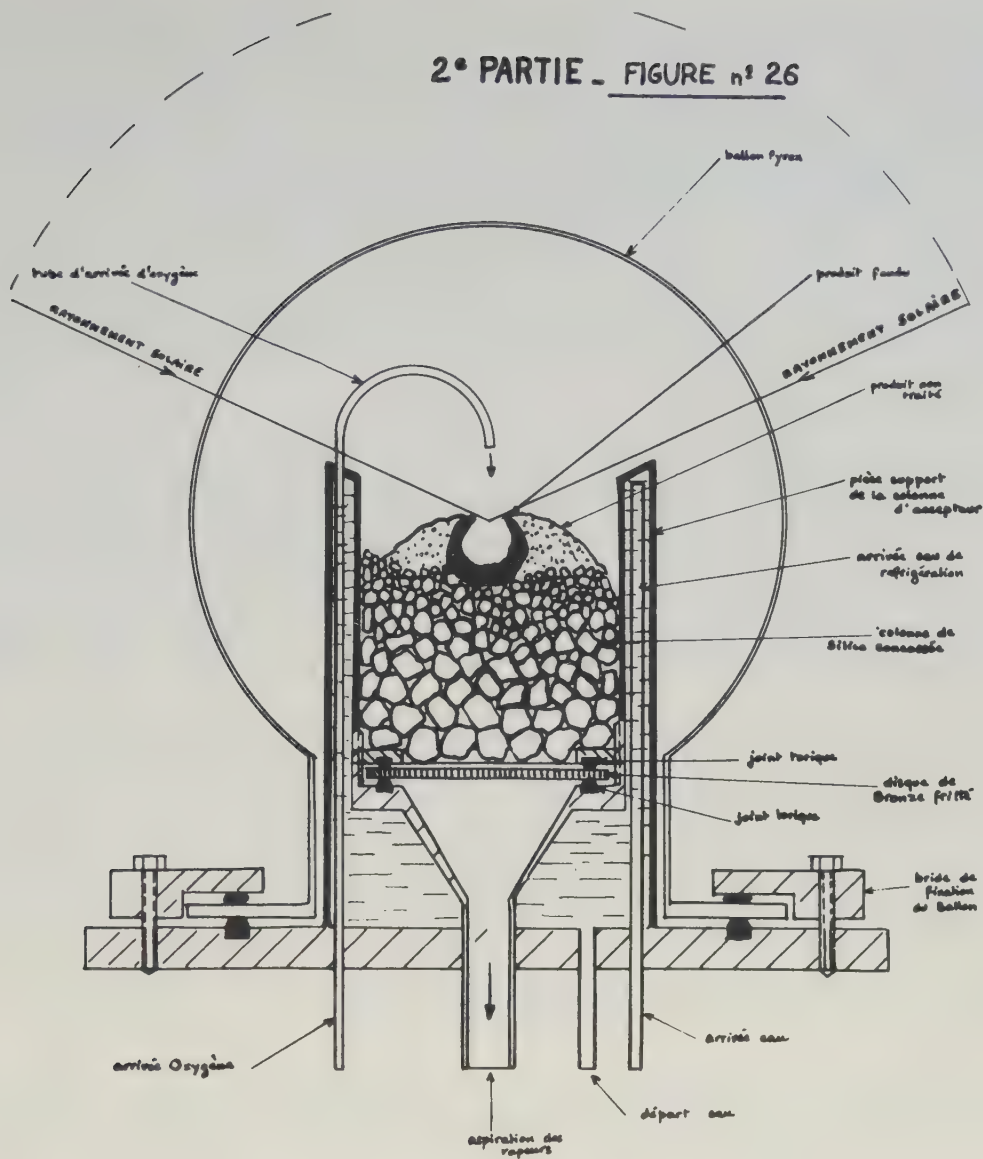
Il fallait réaliser un appareillage dans lequel la production de vapeurs de chlorure de sodium soit réduite au minimum. Pour cela, une seule solution paraît convenir ; l'aspiration de haut en bas des vapeurs d'halogénure, avec si possible passage sur une substance réactive.

Nous avons réalisé l'appareillage décrit sur la figure n° 26. Il consiste en un cylindre de cuivre réfrigéré, doré par dépôt électrolytique, obturé à sa partie inférieure par un disque de bronze fritté. L'étanchéité est obtenue par deux joints toriques en silicones, serrés entre un épaulement inférieur fixe, et une bague filetée extérieurement, qui se visse à l'intérieur du cylindre de cuivre.

La cheminée ainsi formée est remplie de silice fondue et concassée, à granulométrie décroissante vers le haut.

On dispose enfin à la partie supérieure le mélange réactionnel, et le tout est obturé à l'aide d'un ballon Quickfit de cinq litres, type FR₅LF qui laissera passer le rayonnement. L'oxygène arrive par la tubulure latérale, et les gaz formés par la réaction sont aspirés à travers la colonne de silice poreuse. Ainsi les vapeurs de NaCl n'ayant pas réagi peuvent le faire quand elles repassent sur le lit de kaolin.

2^e PARTIE _ FIGURE n° 26



DISPOSITIF A COLONNE POREUSE ASPIRANTE
POUR OXYDER AU FOUR SOLAIRE
LES HALOGENURES ALCAINS

Fig. 26

Les gaz, aspirés par la tubulure centrale, sont dirigés sur un groupe de flacons laveurs disposés en parallèle. L'aspiration se fait à la sortie à travers une pompe à palettes. On contrôle le débit d'oxygène à l'arrivée à l'aide d'un manomètre, de façon que la pression qui règne dans le ballon soit sensiblement constante et égale à la pression atmosphérique.

XII.2.5 - Dosage du chlore et expression du rendement, description des essais.

Après réaction, le contenu des flacons laveurs est récupéré et jaugé à 500 cc exactement, on dose alors le chlore comme il a été décrit précédemment.

Quelques dosages de chlore plus chlorure, effectués par microdiffusion de Conway montrent que la quantité de chlorure alcalin entraîné jusque dans les flacons laveurs est négligeable. La plus grande partie des vapeurs se condensent sur le bloc métallique réfrigéré, et le brouillard restant se dépose en majeure partie dans le dépoussiéreur à chocs constitué par le lit de silice concassée.

On traite donc après réaction, à l'eau distillée chaude, le lit poreux de silice concassée et le produit ayant réagi, ainsi que l'ensemble des pièces métalliques réfrigérées sur lesquelles le chlorure

de sodium se dépose. La liqueur obtenue est jaugée après filtration et on dose le chlorure de sodium qu'elle contient par la méthode de Mohr (milieu peu acide, indicateur : CrO_4^{--} , réactif AgNO_3 en solution normale).

Les résultats de ces deux dosages nous permettent par une méthode analogue à la méthode thermopondérale, mais ici entièrement basée sur des résultats analytiques, une évaluation du rendement réel en chlore et du pourcentage de chlorure de sodium volatilisé.

Les réactions demandent 15 à 30 mm de traitement au four solaire, sous un débit d'oxygène de 5 à 10 l/mm. On poursuit la fusion jusqu'à cessation du dégagement des fumées d'halogénure.

Nous obtenons en fin de réaction un verre, transparent dans la zone qui a été traitée la dernière, dévitrifié et fendillé autour en un produit blanc opaque. La partie transparente est verdâtre.

XII.3 - RESULTATS OBTENUS.

Avant de décrire les expériences et de donner leurs résultats, il faut mettre en évidence le fait suivant : le traitement au four solaire, comme le traitement d'une poudre dans une torche HF à plasma, est un traitement *polythermique*. Au centre de l'image solaire, la réaction s'effectue à très haute température (2000°C environ pour notre produit), mais à partir des bords de cette tache, il y a un gradient de température correspondant à des zones où la réaction s'effectue simultanément, mais à des températures inférieures.

En-dessous du produit fondu la même chose se produit d'ailleurs et en définitive, nous ne pouvons pas comparer les résultats obtenus à ceux qui par exemple l'ont été à 1600°C (chapitre précédent).

Enfin, quand on fait le bilan chlorure de sodium après réaction, il est difficile d'en tirer une conclusion car, lorsque la fusion se produit, une partie du chlorure doit couler et se condenser dans la partie inférieure du lit de silice poreuse, où il ne sera pas atteint par le rayonnement.

On dose l'ensemble du chlorure de sodium "libre" après réaction, et on l'identifie au chlorure de sodium volatilisé, ce qui n'est pas entièrement exact. La différence à 100 %, du chlorure volatilisé plus chlorure oxydé, représente ce qui s'est combiné soit au produit réactionnel, soit au lit de silice et en définitive, on ne peut pas le considérer comme "chlorure de sodium résiduel", comme nous l'avions fait dans l'étude précédente.

Nous effectuons cependant une évaluation du rendement réel en chlore "par rapport au chlorure non volatilisé" de façon à pouvoir comparer les essais entre eux.

XII.3.1 - Essai n° 1.

On traite 11,83 g de mélange 1:1 NaCl-métakaolin (800°C) au four solaire, à l'aide de l'appareillage qui vient d'être décrit. Ce mélange contient 4,05 g NaCl. Les résultats de l'essai, ainsi que des suivants, sont donnés dans le tableau XII-A, ci-après. Sur 4,05 g de NaCl initial, 0,63 g ont été oxydés, 2,45 g volatilisé et 1,60 g sont entrés en réaction.

TABLEAU XII-A

Essai	P _{NaCl} (grammes)	P _{Kaolin} (grammes)	Mélange réactionnel utilisé	R _{conv. Cl₂}	% NaCl volatilisé	R _{Cl₂}
1	4,05	7,78	mélange équimoléculaire	15,5	60 %	39,5 %
2	6,35	12,11	mélange équimoléculaire recouvert d'un excès de métakaolin	26,3	57,5 %	62,5 %
3	7,04	13,70	une couche de NaCl recouverte d'une couche de métakaolin	16,7	68,5 %	53 %
4	3,75	7,14	mélange équimoléculaire NaCl-Kaolin pastillé sous 10 T/cm ²	10,4	61 %	26,5 %

Le rendement de conversion du chlorure initial est donc égal à 13,5 % et le rendement par rapport au chlorure non volatilisé (R_{Cl_2}) égal à 39,5 %.

Remarquons que 60 % du chlorure initial ont été volatilisé. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus à 1600°C.

Pour augmenter le rendement, il faut diminuer le pourcentage de chlorure de sodium volatilisé et augmenter les contacts entre chlorure de sodium et accepteur.

C'est ce que nous essayons d'obtenir dans l'essai 2.

XII.3.2 - Essai n° 2.

On traite 18,46 g de mélange 1:1, contenant 6,40 g NaCl, que l'on recouvre avant réaction de 5 g environ de métakaolin excédentaire.

Le bilan est le suivant :

Chlorure initial	: 6,40 g
Chlorure volatilisé	: 3,70 g
Chlorure oxydé	: 1,68 g
Chlorure résiduel	: 1,02 g

La réduction du pourcentage de chlorure volatilisé est faible (57,5 % au lieu de 60 %), mais le rendement de conversion est multiplié par 1,7 ainsi que le rendement par rapport au chlorure non volatilisé.

XII.3.3 - Essai n° 3.

Nous disposons sur le lit de silice 7,043 g NaCl recouverts de 13,70 g de métakaolin.

Les vapeurs dégagées en cours de réaction sont particulièrement importantes et nous devons nettoyer le ballon en cours d'essai. Nous remarquons qu'une partie de l'halogénure échappe à la réaction en coulant en profondeur dans le lit de silice.

Bilan :

Chlorure initial	: 7,043 g
Chlorure volatilisé ou fondu	: 4,80 g
Chlorure oxydé	: 1,12 g
Chlorure résiduel	: 1,123 g

Le pourcentage de chlorure volatilisé est particulièrement élevé (68,5 %) mais il faudrait en défalquer le chlorure fondu, ce qui est impossible.

XII.3.4 - Essai n° 4.

Nous pastillons sous 10 T/cm² un mélange équimoléculaire NaCl-kaolin ; on espère par pastillage réduire la volatilisation et favoriser les contacts entre accepteur et halogénure.

Il se dégage cependant d'abondantes vapeurs de NaCl et, comme précédemment, il faut nettoyer le ballon en cours d'essai.

Bilan :

Chlorure initial	: 3,75 g
Chlorure volatilisé	: 2,34 g
Chlorure oxydé	: 0,39 g
Chlorure résiduel	: 1,02 g

Nous remarquons comme dans le cas des essais basses températures, (X.4.2) que le pourcentage de volatilisation est supérieur avec un produit pastillé.

Mais en essais solaires, le rendement de conversion obtenu avec pastillage est faible, contrairement à ce qui avait été observé aux basses températures.

En observant le tableau XII-A, nous voyons que la méthode la plus intéressante consiste à

employer un excès de métakaolin, et à le disposer sur le mélange préalablement effectué. On avait d'ailleurs remarqué lors des essais basse température que cette méthode était particulièrement avantageuse (voir X.4.3.2.).

XII.4 - ETUDE DU SUBLIME QUI SE DEPOSE SUR LA PAROI INTERNE DES BALLONS LORS DES ESSAIS CHLORURE DE SODIUM-METAKAOLIN.

Ce sublimé ne se dépose qu'en faible quantité et nous avons recueilli la totalité des sublimés des essais 1 à 5 afin de les soumettre à l'analyse qualitative. A l'intérieur du ballon, le sublimé est blanc jaunâtre et à rapprocher de celui que nous avons obtenu dans les essais 1600°C (XI.2.1).

Une fois recueilli, le sublimé est ocre jaune, et nous pensons qu'il contient des oxydes métalliques.

Nous effectuons un diagramme DEBYE SHERRER et un diagramme de Fluorescence X.

XII.4.1 - Diagramme DEBYE-SHERRER.

Il présente les réflexions caractéristiques du chlorure de sodium, ainsi que deux autres raies, très diffuses qui n'ont pas pu être interprétées.

XII.4.2 - Diagramme de Fluorescence X.

Sous grande sensibilité, nous obtenons la raie K_α du zinc et la raie K_α du cuivre. Ces deux métaux proviennent de l'attaque des brasures et soudures (Zn) et de l'appareillage lui-même (Cu) par le chlore.

On trouve enfin du fer en abondance ($Fe_2O_3 + Fe_2Cl_6$) provenant du kaolin, que l'on avait identifié lors des essais 1600°C dans la liqueur de barbotage.

Cet oxyde ferrique se dépose également dans la totalité du lit de silice qui se colore en ocre rouge.

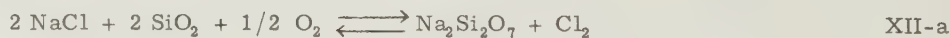
Nous pensons que la réalisation d'essais à haute température conduit à une purification de la néphéline, qui est débarrassée de ses impuretés d'autant mieux que la réaction se fait à température plus élevée.

XII.5 - ESSAIS AVEC D'AUTRES ACCEPTEURS.

Dans le cadre de la comparaison entre la réactivité du métakaolin et celle d'autres accepteurs, nous effectuons quelques essais complémentaires.

XII.5.1 - Essai quantitatif sous ballon avec SiO_2 .

On considère la réaction :



Nous traitons au four solaire un mélange 12 g $SiO_2 + 6$ g NaCl. Le traitement dégage d'abondantes vapeurs, tout autant par volatilisation de SiO_2 que volatilisation de NaCl et nous n'arrivons pas à amorcer la fusion (la silice absorbe mal le rayonnement).

Aucune trace de chlore n'est mise en évidence dans la liqueur de barbotage.

XII.5.2 - Essai quantitatif sous ballon avec Al_2O_3 .

On considère la réaction :



Nous traitons au four solaire 6 g de NaCl par 10,2 g Al_2O_3 . La réaction est difficile à amorcer mais la fusion se fait assez bien.

On trouve des traces de chlore, correspondant à un rendement de conversion du chlorure initial de 0,4 %.

La réaction d'oxydation ne se fait donc pratiquement pas.

XII.5.3 - Série d'essais qualitatifs.

On peut effectuer ces essais de la façon suivante :

Sur une platine réfrigérée, utilisée d'habitude pour fondre à l'air libre de petites quantités de réfractaires au four solaire, (figure n° 25, croquis b) on dispose au centre le mélange réactionnel et sur le côté, hors d'atteinte du rayonnement, quelques cristaux d'iodure de potassium légèrement humectés, qui seront léchés par les vapeurs que le produit en fusion dégage, et bruniront si celles-ci contiennent du chlore.

XII.5.3.1 - Essai avec WO_3

WO_3 (comme MoO_3 d'ailleurs) est un accepteur très énergique. Malheureusement, sa volatilité est grande. Il fond à 1473°C et à l'état solide, il se sublime rapidement (35 % de sublimation en 10 mm à 1200°C - Pascal réf. 72).

On observe qualitativement que même à l'air, il y a formation de chlore.

XII.5.3.2 - Essai avec MoO_3 .

MoO_3 fond à 795°C et il est entièrement sublimé à 1155°C (réf. 71), c'est donc un composé très volatil pour effectuer un essai solaire.

On obtient cependant des traces de chlore, comme précédemment.

XII.5.3.3 - Essai avec V_2O_5 .

V_2O_5 fond à 690°C et bout vers 1750°C (71) il est donc aussi très volatil mais son action sur NaCl entraîne également la formation de chlore.

XII.5.3.4 - Essai avec TiO_2 .

L'oxyde de titane ayant certaines similitudes avec la zircone, nous essayons d'effectuer une réaction en présence de ce dernier, car nous pouvons penser qu'il permettra comme ZrO_2 la formation de traces de chlore.

La réaction peut s'écrire :



Il se forme du chlore comme précédemment. Il faut d'ailleurs remarquer que le phénomène "d'attaque à l'air libre de TiO_2 par les chlorures et les iodures alcalins fondus" est signalé par Schulze (réf. 18).

Nous allons confirmer les résultats de ces essais qualitatifs par les deux essais quantitatifs qui suivent.

XII.5.4 - Essai quantitatif sous ballon avec WO_3 .

On considère la réaction :



Nous traitons 1,170 g NaCl ($\frac{1}{50}$ mole) par 2,320 g WO_3 ($\frac{1}{100}$ mole) au four solaire. Il se dégage en cours de réaction de très abondantes vapeurs $\text{WO}_3 + \text{NaCl}$ et il faut opérer en plusieurs fois. D'autre part l'anhydride tungstique volatilisé ou fondu échappe à la réaction en se condensant ou en se sublimant à l'intérieur du lit de silice concassée.

La mise en solution des produits après réaction donne une suspension colloïdale blanc jaunâtre, absolument infiltrable, dans laquelle le dosage du chlorure est difficile.

Bilan de la réaction.

Chlorure traité	: 1,170 g
Chlorure oxydé	: 0,126 g
Chlorure volatilisé	: 0,526 g
Chlorure résiduel	: 0,518 g

Conversion du chlorure initial en chlore : 10,7 %

Pourcentage de chlorure volatilisé : 45 %

Rendement en chlore : 19,5 %

La volatilisation du chlorure alcalin n'est pas excessive, mais il reste d'assez grandes quantités de NaCl n'ayant pas réagi. Ceci peut être dû à la formation d'oxychlorures, ou même de chlorure de tungstène, par des réactions du type :



ou encore :



XII.5.5 - Essai quantitatif sous ballon avec TiO_2 .



Nous mélangeons 2/50 mole NaCl (2,340 g) avec $\frac{2}{100}$ mole TiO_2 (1,600 g) au mortier, et ajoutons ensuite un excès de TiO_2 .

Le mélange TiO_2 - NaCl donne au four solaire des fumées moins abondantes que les mélanges précédents, l'accepteur étant peu volatil, et la fusion peut être maintenue facilement, à condition d'admettre dans le ballon un débit de 10 l/mm en oxygène, ce qui crée un mouvement tourbillonnaire efficace et permet la condensation des vapeurs d'halogénure sur le bloc métallique refroidi.

On obtient après réaction une masse vitreuse bleu foncé, entourée par une poudre jaunâtre. Il se forme très certainement des oxychlorures.

Bilan de la réaction.

Chlorure traité : 2,340 g

Chlorure volatilisé : 2,140 g

Chlorure oxydé : 0,07 g

Chlorure résiduel : 0,130 g

Conversion du chlorure initial en chlore : 3,3 %

Pourcentage de chlorure volatilisé : 90 %

Rendement en chlore : 35 %

La plus grande partie du chlorure se volatilise, ou ne réagit pas et en définitive, le rendement de conversion est très faible.

XII.6 - CONCLUSION DES ESSAIS SOLAIRES.

Les essais à haute température et particulièrement les essais solaires, donnent des rendements de conversion peu élevés, car le mode de contact entre les produits réactionnels est déficieux à ces températures. Cependant, les résultats obtenus montrent une fois de plus la grande réactivité du métakaolin, par rapport à la silice ou à l'alumine.

Enfin, d'autres accepteurs beaucoup plus énergiques que le kaolin ont été utilisés, en particulier WO_3 et MoO_3 . Mais en raison de leur grande volatilité, les rendements obtenus sont extrêmement faibles. Le métakaolin reste donc toujours l'accepteur idéal quelque soit le domaine de température où la réaction est effectuée.

CHAPITRE XIII

COMPARAISON ENTRE LE POUVOIR ACCEPTEUR DU METAKAOLIN, DU SPINELLE ET DE LA MULLITE, SUR LA RÉACTION D'OXYDATION DU CHLORURE DE SODIUM

Nous avons montré dans les chapitres 8 et 9 qu'il était possible d'obtenir un rendement de conversion maximum en réalisant la réaction d'oxydation à 850°C en présence d'un métakaolin qui avait été préalablement calciné à 800°C pendant un temps aussi long que possible.

Cependant, lorsqu'on effectue à 850°C une réaction avec un métakaolin calciné à 800, ce dernier est susceptible de se modifier en cours d'essai puisqu'il a été calciné à une température inférieure à celle où la réaction se produit.

Cette modification est bénéfique, comme le montre la comparaison suivante entre deux réactions effectuées à 850°C pendant 1 h 30.

TABLEAU XIII-A

N° essai	T°C calcin Kaolin	Temps calci- nation	T° réaction	R _{conv. Cl₂}	% NaCl volatilisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réaction	R _{Cl₂}
K ₄	850	6 h	850	56	20	24,5	80	69,5
a ₂₈	800	6 h	850	75	13,5	11,5	86,5	86,5

De même lorsque nous effectuons à 1200°C une réaction avec un métakaolin calciné à 800°C, ce dernier se modifie et nous montrerons dans l'étude cristallographique qu'il se transforme en mullite, puisqu'on retrouve les réflexions caractéristiques de celle-ci dans le produit ayant réagi.

Nous pouvons nous demander si cette modification est toujours bénéfique, et cela nous amène à étudier entre 700 et 1200°C le pouvoir accepteur de kaolins calcinés à diverses températures.

Nous avons déjà préparé les échantillons nécessaires (voir chapitre 9). Nous préparons également un kaolin fondu au four solaire afin d'en apprécier la réactivité.

Les essais qui suivent sont effectués avec les proportions habituelles, c'est-à-dire avec 1,110 g d'accepteur (correspondant à 1/200 mol. métakaolin) et 0,293 g NaCl (1/200 mol) mélangés et disposés dans une nacelle.

XIII.1 - ETUDE DE LA REACTIVITE DU VERRE DE KAOLIN TREMPÉ.

XII.1.1 - Fabrication du verre de kaolin.

Nous fondons du métakaolin au four solaire à l'aide du dispositif représenté figure 25, croquis B. On obtient un verre qui se dévitifie au refroidissement. Si cependant nous fondons 0,5 cm³ de produit au maximum en le trempant très rapidement à l'eau, nous obtenons un verre d'une assez grande transparence.

L'analyse du verre de kaolin montre que ce dernier n'a subi que de faibles modifications, en comparaison avec le métakaolin qui a servi à le préparer, comme le montre l'analyse ci-dessous, due pour la plus grande part à Monsieur Patureau.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
Métakaolin O.S.I.	54,00	43,30	1,16	<0,01	0,25	0,04	0,02	1,15	0,25	0,05
Verre de Kaolin	54,35	43,80	0,66	<0,01	0,40	0,05	0,05	0,45	0,18	0,05

La fusion du métakaolin conduit surtout, comme nous l'avions montré dans le chapitre XII, à provoquer la volatilisation d'une partie de l'oxyde ferrique dont la proportion dans le produit se trouve réduite de près de 50 %.

Après fusion, le verre est rapidement séché à l'étuve, broyé au mortier d'ABICH puis au mortier d'agate, et tamisé dans une série de tamis AFNOR, de modules 38 à 17. Nous rebroyons le produit de façon à obtenir deux fractions principales. Celle qui passe dans le T₁₇, de granulométrie $g \leq 0,04$ mm, et celle qui se trouve dans le tamis 20, $0,08 \leq g \leq 0,10$ mm. Nous ferons des essais avec ces deux produits.

XIII.1.2 - Fusion d'un mélange Al₂O₃ - 2 SiO₂.

Nous fondons au four solaire un mélange Al₂O₃ - 2 SiO₂ afin de comparer sa réactivité à celle du verre de kaolin. On obtient par fusion un produit blanc opaque, nacré, d'aspect semblable au résidu des essais 1600°C. Le produit est tamisé de la même façon, et nous conservons la fraction de granulométrie $\leq 0,04$ mm.

XIII.1.3 - Essais expérimentaux.

Nous préparons une série de mélanges réactionnels, qui sont soumis à l'oxydation pendant 1 h 30.

Les résultats sont donnés ci-dessous dans le tableau XIII-B.

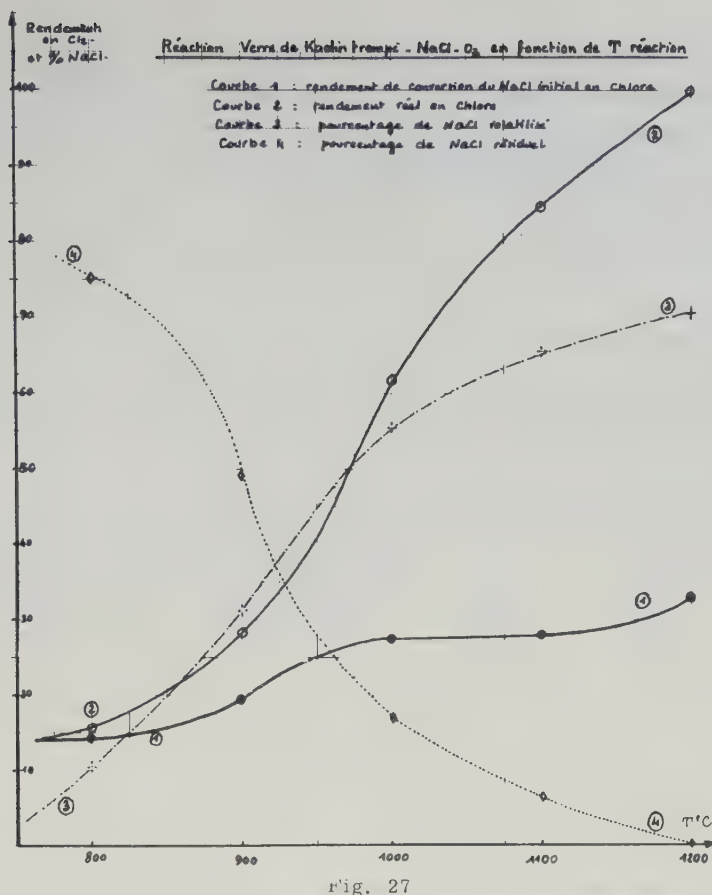
TABLEAU XIII-B

Accepteur	N° essai	T° réaction	R _{conv. Cl₂}	Δp	% NaCl volatilisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réaction	R _{Cl₂}
verre de kaolin trempé granulométrie T ₁₇	V _{T1}	800	14,2	0,04515	10,7	75,1	89,3	15,9
	V _{T2}	900	19,4	0,1188	31,4	49,2	68,6	28,3
	V _{T3}	1000	27,6	0,2031	55,5	16,9	44,5	62
	V _{T4}	1100	28	0,2308	65,6	6,4	34,4	84,5
	V _{T5}	1200	33	0,2526	70,5	0	29,5	100
V.K. trempé granulométrie T ₂₀	V _{T6}	1100	21,5	0,2450	73,5	5,5	26,5	81,5
mél. Al ₂ O ₃ + 2 SiO ₂ fondu granulométrie T ₁₇	X ₁	1100	26	0,2514	73,5	0,5	26,5	100

Tout d'abord, les rendements de conversion obtenus avec le verre de kaolin trempé sont assez médiocres. La courbe du rendement de conversion en fonction de la température croît lentement avec celle-ci, mais ne rattrape pas la courbe obtenue pour le métakaolin, puisque ce dernier nous donnait 40 % de rendement de conversion à 1200°C.

Les courbes de rendement et de bilan chlorure de sodium pour le verre de kaolin, sont tracées sur la figure n° 27

Si nous comparons les résultats obtenus à ceux donnés par le métakaolin (chapitre VIII, figures



7 à 10) nous voyons que les rendements réels obtenus pour ce dernier sont moins élevés que ceux que le verre de kaolin permet d'obtenir, à partir de 1050°C environ.

Cette différence provient d'un phénomène que nous avons déjà signalé dans le chapitre XI. Même à haute température, il reste 10 à 15 % du chlorure initial dans le résidu d'une réaction en présence de métakaolin. Ce phénomène provient sans doute de la grande surface spécifique du métakaolin, surface qui lui permet une chimisorbtion du chlorure de sodium.

Nous pouvons essayer de traiter un mélange chlorure de sodium verre de kaolin, en présence d'un grand excès de NaCl, afin de voir s'il n'est pas possible de fixer du chlorure alcalin sur l'accepteur ou sur l'alumino-silicate qui s'est formé. L'essai Z₃ décrit ci-dessous permettra de répondre à cette question.

On traite 1/200 mole de verre de kaolin (1,110 g) par $\frac{5}{200}$ mole NaCl (1,455 g) à 1200°C pendant 1 h 30. Les mesures thermopondérales, et la mesure du rendement de conversion en chlore (4,3 %) permettent d'établir le bilan suivant :

NaCl oxydé	=	4,3 %
NaCl volatilisé	=	95,5 %
NaCl résiduel	=	0,2 %

Il n'est donc pas possible d'obtenir la fixation de chlorure de sodium sur le résidu d'un essai d'oxydation NaCl - verre de kaolin.

L'essai V_{T₆} a été effectué à 1100°C avec des conditions identiques à l'essai V_{T₄}. Seule, la granulométrie de l'accepteur change. On obtient un rendement de conversion en chlore bien moins élevé (21,5 pour 28 %) et le pourcentage de chlorure volatilisé est plus grand (73,5 contre 65,6).

Enfin l'essai X₁ réalisé avec le mélange alumine silice fondu et broyé donne presque les mêmes résultats que V_{T₄} (26 % contre 28 % pour R_{conv.}).

Nous avons remarqué que le mélange alumine silice donne un diagramme DEBYE SHERRER de mullite mieux organisé que celui du verre de kaolin, dont la cristallinité est plus élémentaire mais après la réaction, les diagrammes obtenus sont identiques.

Après réaction à 1200°C, le métakaolin donne un produit très divisé, alvéolaire, avec fusion superficielle du produit. Des retraits spectaculaires se produisent au sein de la masse ayant réagi.

Par contre le verre de kaolin trempé et finement broyé (T_{17}) donne une baguette de produit fritté assez homogène et bien détachée des parois. Le retrait est localisé. Si la granulométrie du verre augmente (T_{20}) le rendement diminue et le retrait également.

Enfin, le mélange fondu et broyé $Al_2O_3 + 2 SiO_2$ donne les mêmes rendements que le verre de kaolin, mais le retrait est pratiquement nul et le produit conserve l'aspect qu'il avait avant de réagir.

XIII.2 - ETUDE DE LA REACTIVITE DU KAOLIN CALCINE A 1200°C (MULLITE).

Nous calcinons du métakaolin à 1200°C pendant 6 heures, et nous effectuons avec une série d'essais d'oxydation, afin d'en apprécier la réactivité. Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau XIII-C ci-dessous :

TABLEAU XIII-C (Mullite 1200°C)

N° essai	T° réaction	R _{conv. Cl₂}	Δp	% NaCl volatilisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réaction	R _{Cl₂}
M ₅	750	6,6	0,0213	4,2	89,2	95,8	6,9
M ₄	850	14	0,06545	15,8	70,2	84,2	16,6
M ₃	950	24	0,1919	54,3	21,7	45,7	52,5
M ₂	1050	37,6	0,2197	57,4	5	42,6	88
M ₁	1150	38,5	0,21775	56,2	5,3	43,8	88

Si nous comparons ces résultats à ceux obtenus avec le verre de kaolin, nous voyons que la réactivité du verre de kaolin est légèrement supérieure à celle de la mullite en-dessous de 900°C et inférieure au-dessus. En-dessous de cette température, le verre de kaolin réagit sous sa forme vitreuse, désorganisée structuralement, donc réactive. Au-dessus, il se dévitrifie en donnant un produit bien cristallisé et les rendements qu'il permet d'obtenir sont inférieurs à ceux donnés par la mullite ; à cristallinités égales, c'est la surface spécifique qui joue dans le pouvoir accepteur des produits de calcination du kaolin.

Les courbes caractéristiques de la réactivité de la mullite sont tracées sur la figure n° 28. Nous constatons que le rendement de conversion tend vers celui que le métakaolin permet d'obtenir à 1200°C. Cependant, comme le montre le tableau XIII-D ci-dessous, la proportion de chlorure de sodium restant dans la nacelle est plus réduite qu'avec le métakaolin dans des conditions analogues, toujours en raison de leur grande différence de surface spécifique.

TABLEAU XIII-D

N° essai	Accepteur	T° réaction	R _{Cl₂}	% NaCl volatilisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réact.	R _{Cl₂}
(extrapolé)	mullite 1200	1200	39	~ 55	~ 5	~ 45	~ 88
e ₂₁	métakaolin	1200	37	49	14	51	72,5
e ₂₂	métakaolin	1200	41	45,5	13,5	54,5	75

Enfin, le pourcentage de chlorure volatilisé tend vers un maximum comme nous l'avions constaté avec le métakaolin (voir figure n° 9).

XIII.3 - ETUDE DE LA REACTIVITE D'UN KAOLIN CALCINE A 975°C (PHASE SPINELLE).

A 975°C, le produit de calcination du kaolin est formé d'une phase de type spinelle inverse, cristallisée dans le système cubique. Nous avons montré dans le chapitre IX que la réactivité du spinelle lors d'une réaction à 850°C était particulièrement faible. Nous allons essayer d'apprécier cette réactivité.

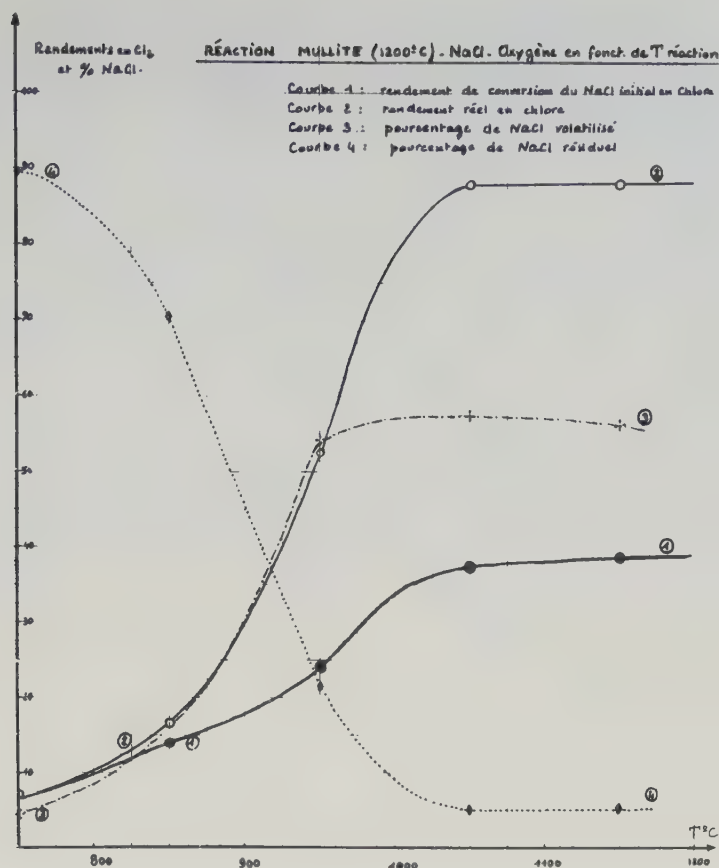


Fig. 28

Quelques essais sont effectués avec ce produit et les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau XIII-E ci-dessous :

TABLEAU XIII-E (spinelite 975°C)

N° essai	T° réact.	R _{conv. Cl₂}	Δp	% NaCl volatilisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réaction	R _{Cl₂}
S ₁₃	750	8	0,02045	3,5	87,5	96,5	8,3
S ₁₅	850	22,2	0,0697	13,3	64,5	86,7	25,6
S ₆	1000	40	0,1906	46,2	13,8	53,8	74,5
S ₇	1100	50,5	0,1815	38	12	62	81,5
S ₈	1200	38	0,2096	53,6	8,4	46,4	82,2

Les courbes représentatives sont tracées sur la figure n° 29.

Nous constatons un phénomène curieux : alors que le rendement réel tend vers une limite supérieure à 1200°C (82,2 %), le rendement de conversion initial présente un "faux maximum" à 1100°C, dû à une volatilisation particulièrement faible à cette température.

Par contre, la courbe du chlorure résiduel ne présente pas d'anomalie.

Ce faux maximum est supérieur au rendement de conversion que l'on obtenait avec le méta-kaolin à la même température, et qui était égal à 43 %.

Nous étudierons ultérieurement dans ce chapitre le rendement d'une réaction effectuée à 1100°C en fonction de la température de calcination du kaolin.

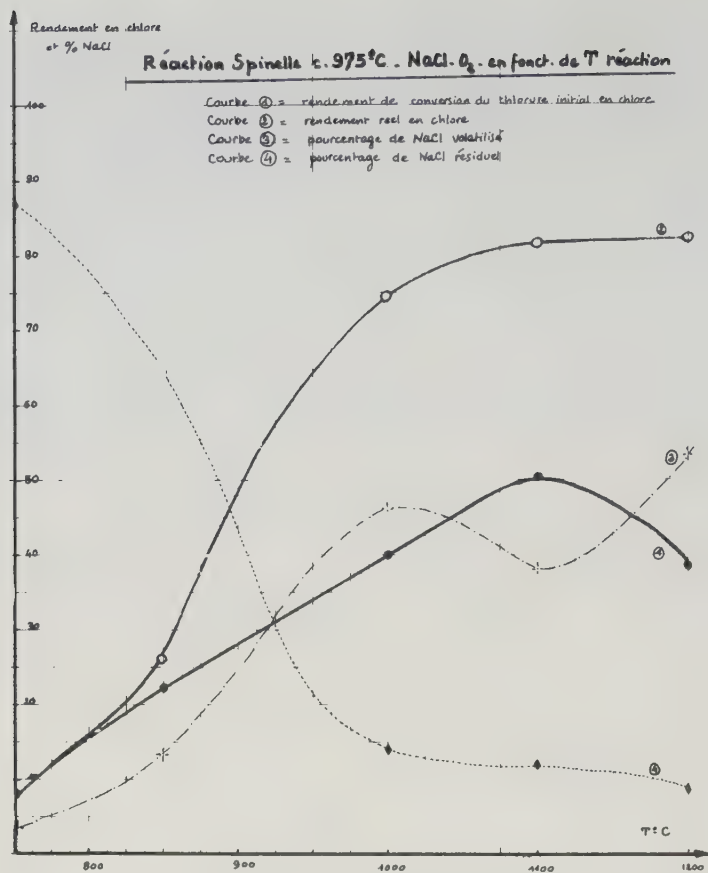


Fig. 29

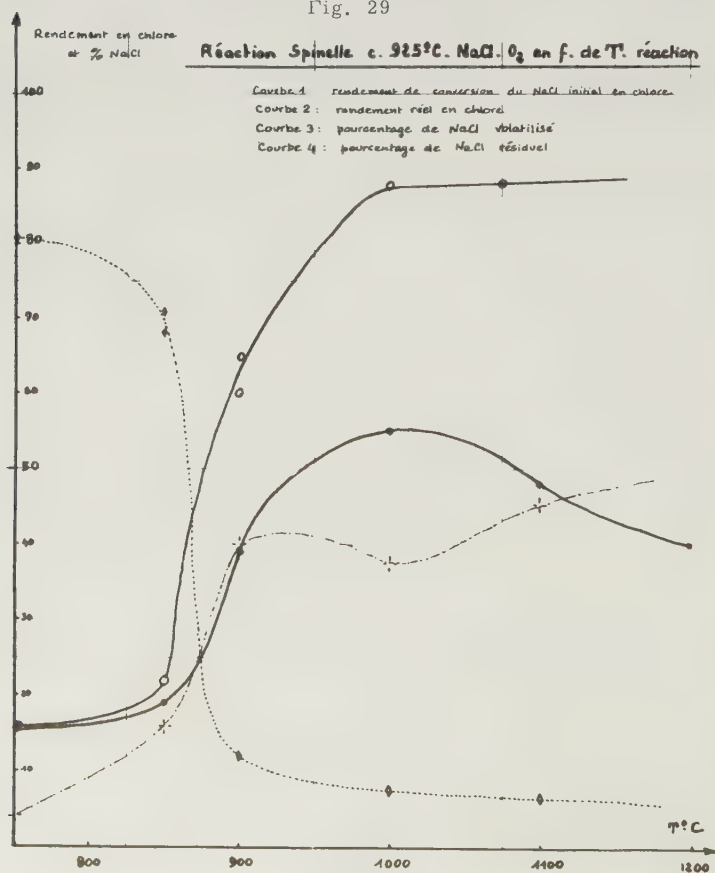


Fig. 30

XIII.4 - REACTIVITE D'UN KAOLIN CALCINE A 925°C (PHASE SPINELLE).

Nous avons montré chapitre 9 que les courbes de rendement de conversion et de rendement réel, pour une réaction à 850°C en fonction de la température de calcination du kaolin, présentaient un minimum très net à 925°C correspondant très exactement à la température de la 1ère réaction exothermique, et à la transformation :



(voir figures 12 et 14).

Tout autant pour vérifier ce résultat que pour apprécier la réactivité de cette phase calcinée, nous avons effectué une série d'essais d'oxydation, les résultats étant donnés dans le tableau XIII-F, et représentés sur la figure 30 (spinelle c. 925°C).

TABLEAU XIII-F

N° essai	T° réaction	R _{conv. Cl₂}	Δp Nacelles	% NaCl volatilisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réaction	R _{Cl₂}
S ₁₂	750	15,5	0,0375	4	80,5	96	16,1
S ₁₄	850	19	0,0556	10	71	90	21,1
a ₂₂	850	16,5	0,0687	15,5	68	74,5	22
S ₁₁	900	39	0,1717	40,1	11,9	59,9	65
S ₁₀	1000	55,3	0,1854	37,3	7,4	62,7	88,3
S ₉	1100	48	0,1986	45,3	6,7	54,7	88

Le maximum de la courbe du rendement de conversion est comme précédemment un faux maximum, et il correspond à un minimum de chlorure alcalin volatilisé. Nous remarquons cependant qu'il se trouve à 1000°C, et qu'il ne correspond pas à un minimum de chlorure résiduel. Il est sensiblement égal au résultat obtenu avec le métakaolin à cette température (56 %).

Le rendement réel de la réaction tend vers un maximum qui est atteint à partir de 1000°C environ, plus élevé que celui qui nous était donné par le spinelle calciné à 975°C.

XIII.5 - REACTIVITE D'UN KAOLIN CALCINE A 850°C.

Un kaolin calciné à 850°C est toujours à l'état de métakaolin, puisque la réaction exothermique par laquelle il se transforme en spinelle a lieu à 925°C.

Nous avons montré au début de ce chapitre la différence qui existe entre métakaolin calciné à 800 et métakaolin calciné à 850°C, ce dernier étant beaucoup moins réactif lorsqu'on effectue une réaction à 850°C.

Ce résultat nous encourage à chercher si, à des températures supérieures, il n'existe pas un maximum de réaction.

Nous effectuons donc une série d'essais qui sont consignés dans le tableau XIII-G, et représentés sur la figure n° 31.

Le métakaolin calciné à 850°C permet d'obtenir (comme le métakaolin calciné à 800) un maximum de rendement, mais ce dernier se situe à 900°C maintenant.

D'autre part, deux phénomènes sont à signaler : le maximum de rendement de conversion n'est pas un faux maximum, puisqu'il correspond à un maximum de rendement réel. Comme pour le métakaolin calciné à 800°C, nous pouvons remarquer que lorsqu'il y a un maximum de rendement réel, il y correspond un minimum d'halogénure résiduel, comme si la réactivité de l'accepteur était particulièrement élevée à cette température.

En outre, le rendement de conversion à 1100°C est le plus élevé de tout ceux qui ont été obtenus avec des kaolins calcinés à diverses températures, 55 à 56 %, contre 43 % pour le métakaolin calciné à 800°C.

Nous remarquons enfin que la proportion de chlorure de sodium résiduel à 1100°C par exemple, est plus élevée qu'avec les phases spinelle et mullite, et tend à se rapprocher du pourcentage obtenu avec le métakaolin c. 800°C.

TABLEAU XIII-G. Kaolin calciné 850°C

N° essai	T° réact.	R _{conv. Cl₂}	Δp	% NaCl volatilisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réaction	R _{Cl₂}
K ₁	750	35,6	0,039	~ 0	64,4	~ 100	35,6
a ₂₉	850	56	0,1345	20	24,5	80	69,5
K ₂	900	67,9	0,1583	22	10,1	78	87
K ₁₀	900	68,2	0,1586	22	9,8	78	87,4
K ₃	950	53,5	0,1652	31,2	15,3	68,8	78
K ₇	950	58	0,1552	25,7	16,3	74,3	78
K ₆	1000	55	0,1734	33,2	11,8	66,8	82,5
K ₅	1100	55	0,1810	35,8	9,2	64,2	85,8
K ₈	1100	53	0,1807	36,7	10,3	63,3	83,6
K ₉	1100	56,3	0,1778	34,2	9,8	65,8	85,7
K ₁₁	1200	44					

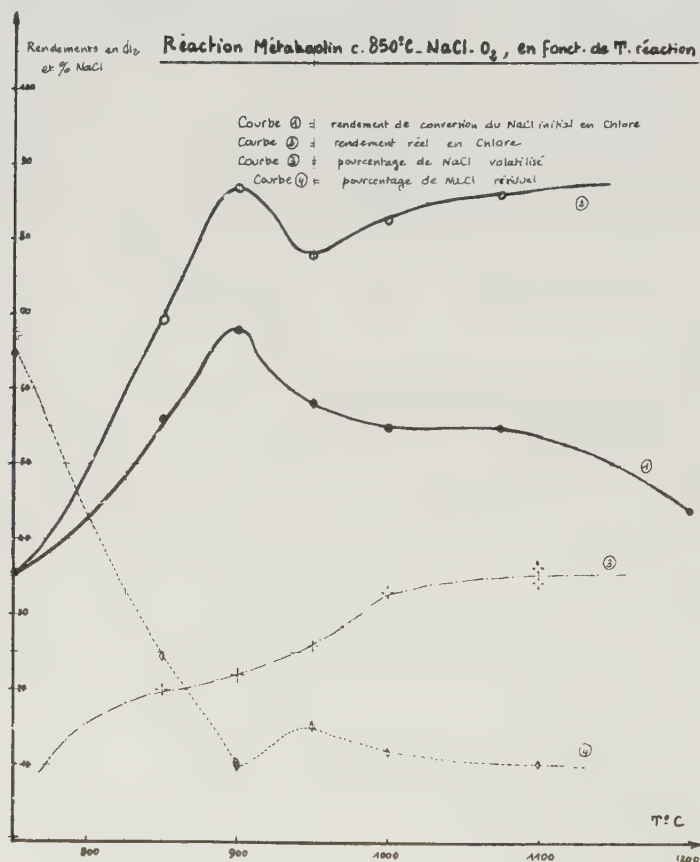


Fig. 31

XIII.6 - ETUDE DE LA REACTIVITE D'UN KAOLIN CALCINE A 750°C.

Un certain nombre d'essais avec un kaolin calciné à 750°C ont déjà été effectués. Nous avons montré en particulier dans le chapitre VIII (VIII-5) l'influence du temps de calcination sur une réaction effectuée à 850°C. Cependant à cette température, les rendements obtenus sont moins élevés qu'avec le métakaolin calciné à 800°C.

Pour compléter cette série d'essais, nous procédons comme précédemment à quelques expériences qui sont consignées dans le tableau XIII-H, et représentées sur la figure n° 32.

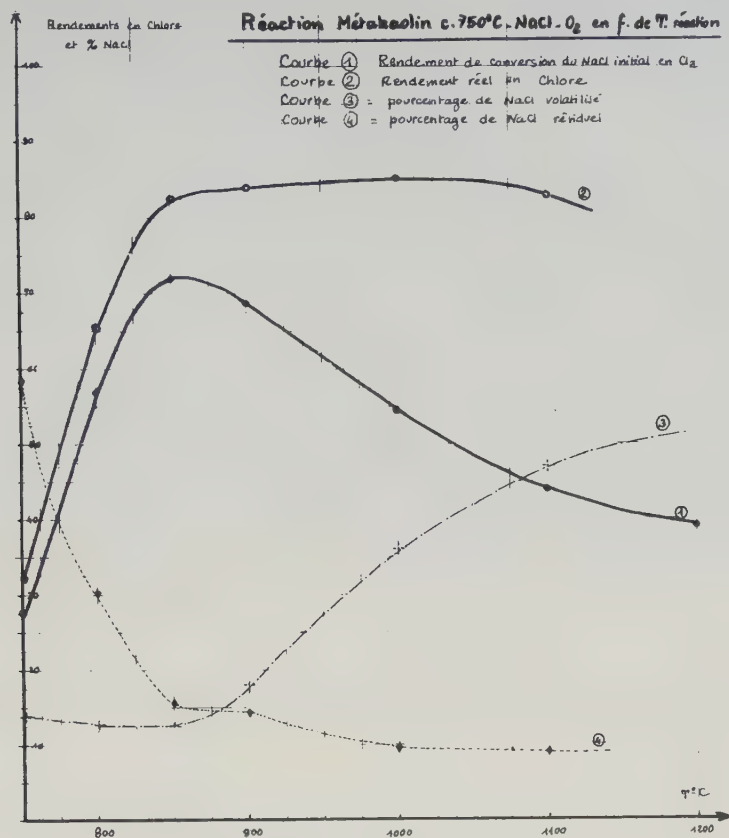


Fig. 32

Les courbes obtenues ressemblent assez à celles tracées pour le métaKaolin calciné à 800°C. Cependant, il n'y a pas de minimum d'halogénure résiduel qui corresponde au maximum de rendement de conversion, la courbe représentative de la volatilisation en fonction de la température est plus régulière qu'avec le métaKaolin c. 800°C, et le maximum de rendement réel à 850°C a pratiquement disparu.

TABLEAU XIII-H. Kaolin calciné à 750°C

N° essai	T° réaction	R _{conv. Cl₂}	Δp	% NaCl volatilisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réaction	R _{Cl₂}
L ₄	750	27,7	0,0791	13,9	58,4	87,3	32,2
L ₅	800	57	0,1159	12,7	30,3	86,1	65,4
a ₂₇	850	72	0,1367	12,5	15,5	87,5	82,5
L ₃	900	68,7	0,1476	18	14,3	82	84
L ₂	1000	54,5	0,1804	36	9,5	64	85,3
L ₁	1100	44	0,1987	47	9	53	83

XIII.7 - ETUDE D'UNE REACTION A 1100°C EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE PRECALCINATION DU KAOLIN.

Nous avons constaté précédemment que lors d'une réaction à 1100°C il est possible d'avoir des rendements de conversion (et même des rendements réels) supérieurs à ceux que l'on peut obtenir avec le métaKaolin calciné à 800°C.

En plus des essais présentés dans les paragraphes précédents, nous en avons effectué d'autres. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau XIII-I, ci-après et représenté sur la figure 33.

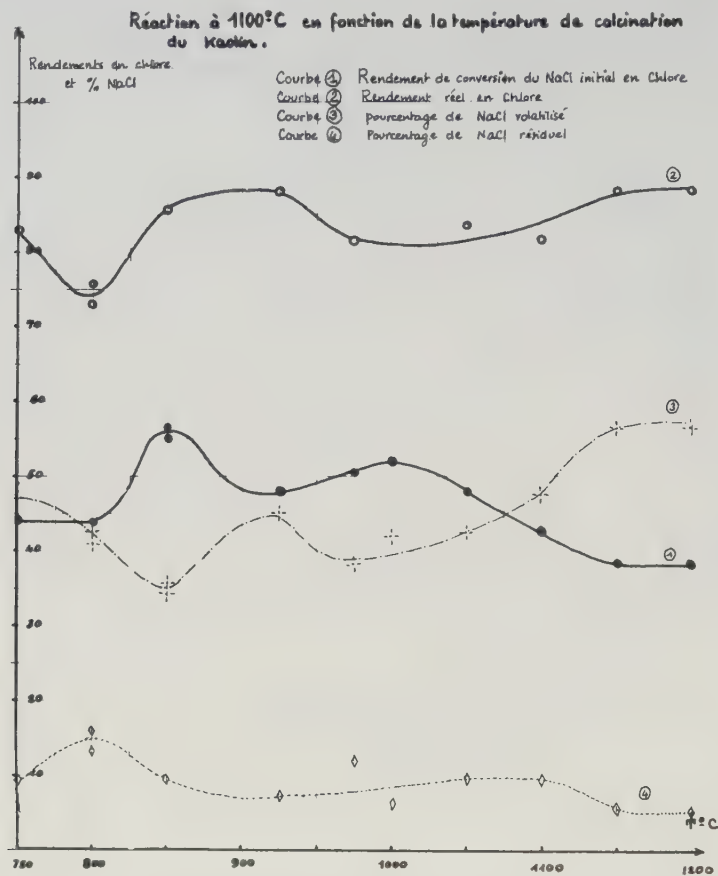


Fig. 33

TABLEAU XIII-I. Réaction à 1100°C

N° essai	T° calcinat. kaolin	R _{conv. Cl₂}	Δp	% NaCl volatilisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réaction	R _{Cl₂}
L ₁	750	44	0,1987	47	9	53	83
e ₁₄	800	43	0,1793	41	16	59	73
e ₁₈	800	43,5	0,1864	43,5	13	56,5	76
K ₅	850	55	0,1810	35,8	9,2	64,2	85,8
K ₉	850	56,3	0,1778	34,2	9,8	65,8	85,7
S ₉	925	48	0,1986	45,3	6,7	54,7	88
S ₇	975	50,5	0,1815	38	12	62	81,5
S ₂₀	1000	52	(0,1948)	(42)	(6)	(58)	(90)
M ₆	1050	48	0,1908	42,5	9,5	57,5	83,5
M ₇	1050	48	0,2094	49	3	51	94
N ₁	1100	42,7	0,1987	47,6	9,7	52,4	81,5
N ₂	1150	38,3	0,2185	56,5	5,2	43,5	88
M ₁	1200	38,5	0,21775	56,2	5,3	43,8	88
V _{T5}	1800	33	0,2526	70,5	0	33	100

Mis à part quelques imprécisions dans le tracé des courbes 2, 3, et 4, nous constatons que lorsque la température de calcination du kaolin croît, la proportion de chlorure volatilisé croît, et la proportion de chlorure résiduel tend vers zéro. Ces deux faits étant dûs, toutes choses égales par ailleurs, à la diminution de surface du kaolin quant la T° de calcination croît. Il y a un minimum de chlorure volatilisé à 850°C, et ce minimum correspond à un maximum de rendement de conversion du chlorure initial.

Ce maximum que nous avons signalé précédemment, est un faux maximum puisqu'il ne se répète pas sur la courbe du rendement réel.

Enfin, une réaction effectuée à 1100°C avec un métakaolin calciné à 800°C donne les rendements les plus défavorables.

Si l'accepteur a été calciné au-dessus ou au-dessous de cette température, les rendements réels sont meilleurs. Cependant c'est avec cette température de calcination que l'on obtenait les résultats les plus favorables à 850°C.

Ce minimum de rendement réel correspond à un maximum de chlorure de sodium résiduel. Nous avons même montré dans le chapitre XI que le pourcentage de chlorure de sodium résiduel pour des réactions effectuées à des températures supérieures à 1200°C, restait assez élevé et compris entre 13 et 17,5 % ; et nous avons supposé qu'il s'agissait d'une chimisorbtion du chlorure fondu sur le métakaolin. Il faut admettre alors que le kaolin calciné à 800°C présente une surface spécifique particulièrement élevée. Quand on effectue une réaction à 850°C, cette grande surface spécifique permet de ralentir la volatilisation de l'halogénure alcalin, d'où les rendements élevés obtenus. Par contre, lors d'une réaction effectuée à 1100°C (ou plus haut) le frittage de la poudre ayant lieu après la chimisorbtion de l'halogénure, une partie de ce dernier reste dans le mélange réactionnel et ne subit pas l'oxydation.

XIII.8 - COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS OBTENUS, ET ETUDE DU RENDEMENT EN CHLORE EN FONCTION DES DEUX VARIABLES INDEPENDANTES "TEMPERATURE DE CALCINATION DU KAOLIN" ET "TEMPERATURE DE REACTION".

Nous avons étudié chapitre 9 la réactivité à 850°C d'un mélange équimoléculaire NaCl-Méta-kaolin en fonction de la température de calcination de ce dernier.

Dans les paragraphes 1-2-3-4-5-6 de ce chapitre, nous nous sommes placés à température de calcination constante, et avons fait varier la température de réaction afin de voir le rendement en chlore qu'il était possible d'obtenir. (Nous avons effectué ce travail dans le chapitre XIII, en l'approfondissant, pour un métakaolin calciné à 800°C).

Dans le paragraphe 7 enfin, nous nous sommes à nouveau placés à température de réaction constante (1100°C) et fait varier la température de calcination du kaolin.

Si nous réunissons ces résultats, chacun d'entre eux sera représenté par un point dans le diagramme ternaire T calc. Kaolin, T réaction, R_{Cl_2} .

Auparavant, nous pouvons examiner et comparer le réseau des rendements de conversion, et rendements réels obtenus en faisant varier T réaction, à T calcination constante. Ce réseau représente la projection du bloc diagramme suivant un plan perpendiculaire à l'axe des températures de calcination.

Sur la figure n° 34, nous avons tracé le réseau des rendements de conversion et sur la figure n° 35, le réseau des rendements réels en chlore, à température de calcination constante.

Enfin en rassemblant les résultats obtenus, nous avons tracé le réseau des rendements de conversion du chlorure initial à température de réaction constante, et l'ensemble de toutes ces mesures nous a permis de dessiner le diagramme ternaire caractéristique du rendement de conversion en chlore, sur la figure n° 36.

XII.8.1. - Comparaison entre les rendements de conversion obtenus avec le métakaolin et les autres phases calcinées.

XIII.8.1.1 - Etude de la figure 34.

Les maximums de rendement de conversion dépendent de la température de calcination du kaolin, et non pas du point de fusion du chlorure de sodium comme on aurait pu le croire après l'étude réalisée chapitre 8.

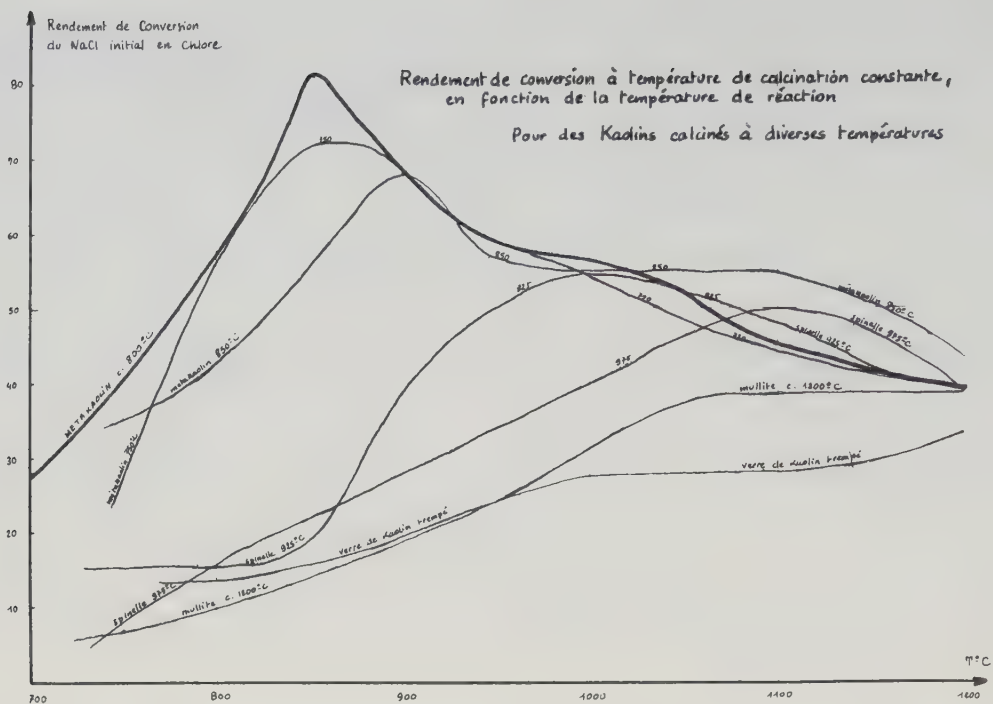


Fig. 34

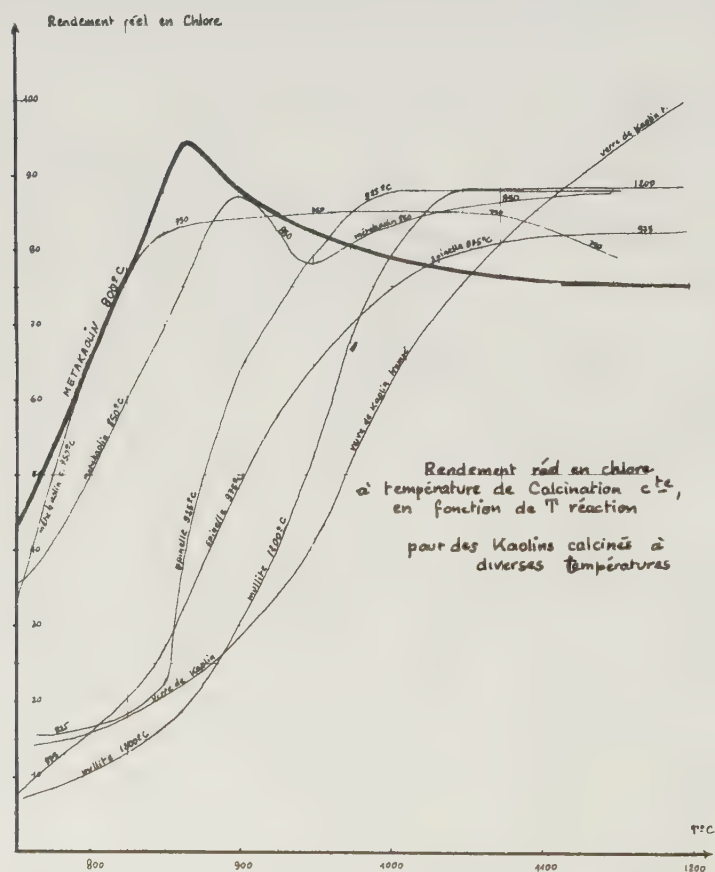


Fig. 35

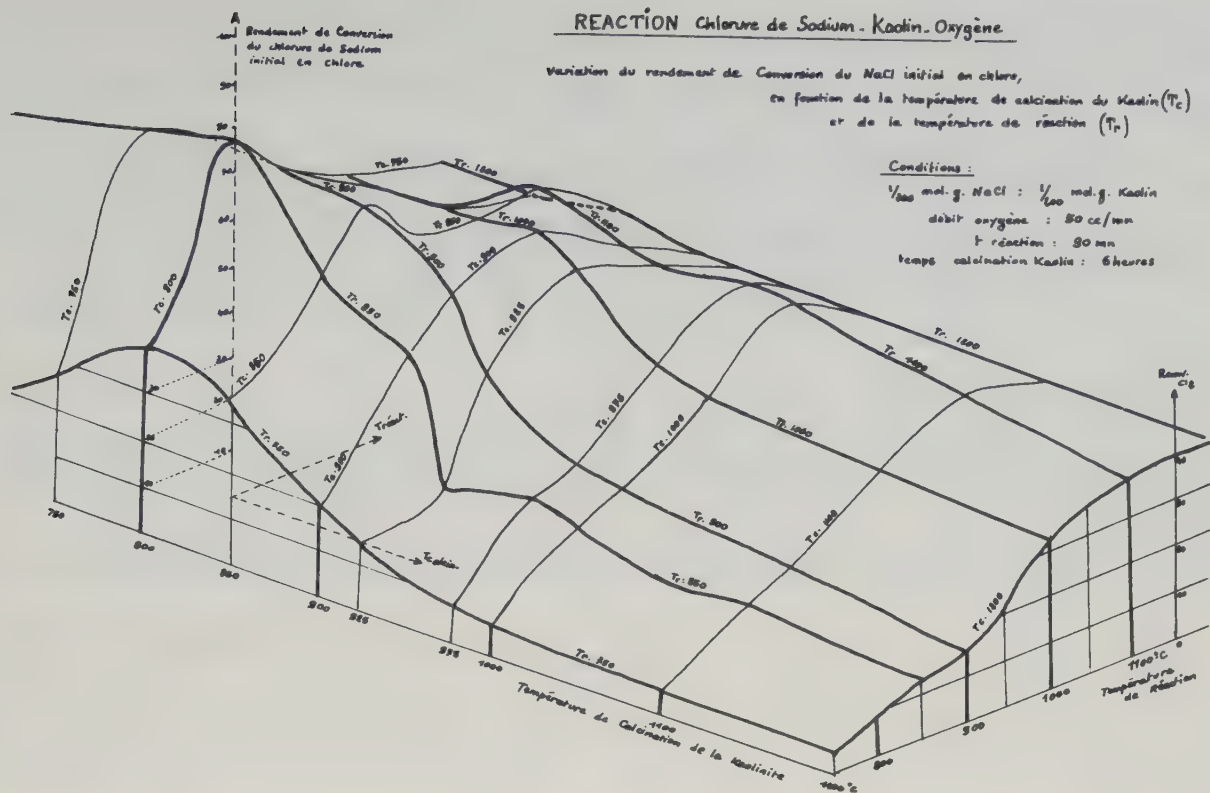


Fig. 36

T° calcin. Kaolin :	750	800	850	925	975	1000	1100
Température corresp. au max. R_{Cl_2}	850	850	900	1000	1100	1100	1100

L'écart entre la température de calcination et la température correspondant au maximum est variable, mais T "maximum" est toujours supérieure à la température de calcination.

Pour des kaolins calcinés entre 850 et 925°C, les maximums sont confondus avec la courbe de rendement caractéristique du métakaolin c. 800°C. Quand la température de calcination atteint 975°C, les maximums dépassent la courbe du métakaolin (voir XIII-7).

La mullite calcinée à 1200°C ne donne des rendements de conversion identiques à ceux du métakaolin c. 800 qu'à partir de 1200°C.

Enfin, le verre de kaolin est la phase la moins réactive.

XIII.8.1.2 - Etude du diagramme ternaire (figure 36).

Nous voyons sur ce diagramme ternaire que tout les résultats convergent vers un maximum de rendement de conversion, obtenu comme nous l'avons montré précédemment avec un métakaolin calciné à 800°C, et en effectuant la réaction à 850°C.

Ce diagramme présente moins d'intérêt d'un point de vue scientifique que d'un point de vue "Sciences appliquées". En effet, le rendement de conversion est le seul qui intéresse l'industriel puisqu'il représente le bilan matière de la réaction. D'un point de vue purement scientifique, il intervient deux choses dans ce rendement : la volatilisation de l'halogénure qui est liée à la surface spécifique de l'accepteur, et la réactivité propre de ce dernier, ce qui le rend moins représentatif que le rendement réel.

Cependant le rendement réel dépend lui aussi de la surface spécifique de l'accepteur, puisqu'il est lié au pourcentage d'halogénure n'ayant pas réagi (donc à la surface spécifique). Ainsi un verre

de kaolin permet d'obtenir un rendement réel de 100 % à 1200°C parce qu'il a peu de surface spécifique, et que ce qui n'a pas été oxydé se volatilise intégralement.

Nous allons examiner maintenant sur ce diagramme ternaire, les courbes à température de réaction constante qui ont été tracées.

La courbe Tr 750 (température de réaction constante et égale à 750°C) ne présente pas d'anomalies et son maximum est obtenu pour un kaolin calciné à 800°C.

La courbe Tr 850 (qui a été étudiée en détail dans le chapitre 9), présente un effondrement de rendement à Tc 925°C, température de la réaction exothermique, et un léger maximum dans la zone d'existence du spinelle (925-1025°C).

Les courbes Tr 900 et Tr 1000 sont plus régulières. Le maximum de rendement est situé à des températures plus élevées.

Tr 1100 qui a été étudiée en détail dans § XIII-7 et représentée sur la figure 39, présente un faux maximum pour Tc 850°C et un deuxième, moins élevé, pour Tc 1000 environ.

Enfin Tr 1200 est pratiquement linéaire et perpendiculaire à l'axe des rendements. Seul un léger maximum subsiste pour Tc 850, ce dernier donnant 44 % de rendement, contre 39 à 40 % pour les autres produits de calcination.

XIII.8.2 - Comparaison entre le rendement réel obtenu avec le métakaolin c. 800°C et les autres phases calcinées.

Nous voyons sur la figure 35 que le métakaolin calciné à 800°C est véritablement l'accepteur le plus énergique à 850°C, puisqu'il nous permet d'obtenir des rendements réels particulièrement élevés (92 à 95 %) à cette température de réaction.

Par contre, lorsqu'on effectue un essai d'oxydation à plus haute température, il est montré nettement sur cette figure que cette température de calcination nous donne des rendements particulièrement bas. Nous avons expliqué précédemment ce phénomène par la très grande surface spécifique du métakaolin calciné à 800, surface qui provoque une rétention de NaCl à plus haute température.

La phase la plus réactive à haute température serait dans cette optique le verre de kaolin broyé. Mais il faut considérer simultanément rendement réel et rendement de conversion. Le verre de kaolin permet certes d'avoir un rendement réel très élevé, mais le rendement de conversion est particulièrement bas et, en conclusion le rendement réel ne permet en toute rigueur que la comparaison entre des essais ayant donné des rendements de conversion identiques, puisque comme ce dernier, il dépend du pourcentage de chlorure résiduel, donc de la surface spécifique de l'accepteur.

CHAPITRE XIV

COMPARAISON ENTRE LE POUVOIR ACCEPTEUR DU METAKAOLIN, ET D'AUTRES OXYDES OU COMBINAISONS D'OXYDES SUR LA RÉACTION D'OXYDATION DU CHLORURE DE SODIUM

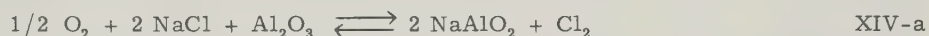
Nous avons déjà montré précédemment dans les chapitres 12 et 13 la différence fondamentale existant entre les rendements en chlore qui peuvent être obtenus en présence de métakaolin et d'un mélange alumine silice, ou de l'un ou l'autre de ces oxydes.

Quelques essais effectués avec l'alumine et la silice sont présentés ci-dessous. Les dosages portant sur des rendements très faibles sont effectués à la microburette.

XIV.1 - REACTION CHLORURE DE SODIUM-ALUMINE.

Nous utilisons de l'alumine Baikowski (Al_2O_3 précipitée), dans des conditions analogues à celles qui ont été décrites pour le métakaolin.

La réaction s'écrit :



Elle est effectuée avec 1/200 mole NaCl pour 1/200 mole Al_2O_3 (le double de la stoechiométrie) soit 0,510 g.

Dans le tableau XIV-A, nous donnons les résultats obtenus.

TABLEAU XIV-A

N° essai	T° réact.	R _{conv. Cl₂}	Δp		% NaCl volatilisé	% NaCl : vol. + Cl ₂	% NaCl résiduel
Al ₁	850	0,2 %	0,0587		20 %	~ 20 %	80 %
Al ₂	1000	2,1 %	0,2868		97,9 %	100 %	0
Al ₃	1150	1,8 %	0,2968		(98,2 %)	(100) %	0
	1600	1 %					
Al ₄	1000	1,1 %	0,2569	(effectué avec 1,110 g Al_2O_3)	88 %	89 %	(11 %)

Le maximum de rendement se situe à 1000°C environ (essai Al₃) et donne un rendement de conversion du NaCl initial très faible (2,1 %). La réactivité décroît ensuite lentement, alors que les pertes de poids deviennent supérieures à celles que le chlorure seul permet d'obtenir.

On peut supposer que cette faible réactivité vient du manque de surface de l'accepteur par rapport au métakaolin (on emploie 0,510 g Al_2O_3 contre 1,110 g de ce dernier), cette supposition étant étayée par la très grande volatilisation observée à partir de 1000°C, correspondant au NaCl non oxydé.

Dans l'essai Al₄, nous employons 1,110 g d'alumine. Nous voyons que le rendement est divisé par deux (1,1 % contre 2,1 %) et que la proportion du chlorure volatilisé diminuerait légèrement.

Enfin, dans tous les essais il n'y a pratiquement aucun frittage du produit après réaction, même à 1600°C.

XIV.2 - REACTION CHLORURE DE SODIUM-SILICE.

Nous utilisons de la silice précipitée Prolabo. Il a été montré précédemment que les proportions réactionnelles optimales correspondent à la formation du métadisilicate (voir 1ère partie, page 30) suivant la réaction :



Nous employons donc 1/100 mole $\text{SiO}_2 = 0,600 \text{ g}$ (le double de la stoechiométrie) pour 1/100 mole kaolin.

Le tableau XIV-B résume les résultats expérimentaux.

TABLEAU XIV-B

N° essai	T° réact.	R _{conv. Cl₂}	Δp		% NaCl volatilisé	% NaCl v + Cl ₂	% NaCl résiduel
Si ₁	850	0,3 %	0,0319		11 %	~ 11 %	89 %
Si ₂	1000	2,1 %	0,2875		98	~ 100	0
Si ₃	1150	2,1 %	0,3091		(97,9)	(100)	0
Si ₅	1600	2 %					
Si ₄	1000	1 %	0,2881	(effectué avec 1,110 g SiO ₂)	98	~ 100	0

Le rendement est pratiquement constant entre 1000 et 1600°C, et égal à 2 % (on obtient pour l'hydrolyse 2,7 % de conversion en HCl à 800°C comme le montre le graphique n° 8 de la 1ère partie).

On observe un frittage des produits ayant réagi, déjà sensible à 850°C et plus marqué au-dessus. A 1150°C, la baguette de silice + silicate frittés se détache facilement d'une pièce. Cette différence avec l'alumine provient de la grande fusibilité des silicates de sodium (854°C pour le métadisilicate).

Enfin, comme le montre l'essai Si₄, un excès de silice est néfaste à la réaction, puisque le rendement diminue de moitié lorsqu'on double la proportion d'accepteur.

XIV.3 - DISCUSSION DES RESULTATS.

Les résultats obtenus pour la silice ou pour l'alumine sont particulièrement peu élevés et assez semblables.

Dès 1000°C, tout le chlorure de sodium qui n'a pas été oxydé se volatilise, et si on essaie de diminuer cette volatilisation en employant un excès d'accepteur, le rendement de conversion en chlore est divisé par deux.

Le maximum de rendement de conversion est pour Al_2O_3 comme SiO_2 de 2,1 %, contre 80 % pour le métakaolin brut et 88 % pour le métakaolin purifié par lessivage chlorhydrique.

XIV.4 - REACTION CHLORURE DE SODIUM-MELANGE $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{ SiO}_2$.

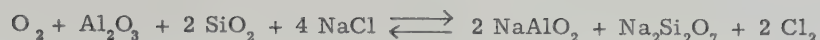
Nous préparons un mélange dans les proportions $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{ SiO}_2$ avec lequel nous effectuons quelques essais :

La réaction d'oxydation s'écrit :



si nous admettons la formation de l'aluminosilicate.

Cependant à basse température, celui-ci ne doit pas se former et nous pouvons obtenir un mélange aluminate-métadisilicate suivant la réaction :



XIV-d

les trois quarts de l'accepteur ne réagissant pas alors.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XIV-C ci-dessous.

TABLEAU XIV-C

N° essai	T° réaction	R _{conv. Cl₂}	Δp	% NaCl volatilisé	% NaCl résiduel	% NaCl entré en réaction	R _{Cl₂}
AS ₂	800	0,6	0,0428	14,6	84,8	85,4	0,7
AS ₁	900	5	0,1461	47,5	52	52,7	9,5
AS ₃	1000	7,2	0,2800	92,2	0,4	7,8	(92,5)
AS ₄	1200	14,6	0,2829	89,5	(0)	(14,6)	(100)
AS ₅	1400	10					
AS ₆	1600	8					

Le rendement de conversion du chlorure initial croît lentement et tend vers un maximum vers 1200°C (14,6 % exactement). A cette température, tout le chlorure qui n'a pas été oxydé, est entièrement volatilisé puisque, comme pour l'alumine et la silice, les pertes de poids sont supérieures à celles que le chlorure seul aurait permis d'obtenir. A 1000°C, les pertes de poids correspondent très exactement au chlorure qui n'a pas été oxydé, pour l'alumine, la silice et le mélange des deux, comme le montrent les tableaux XIV-A, B, C.

Le résidu de la réaction est particulièrement fritté dès 1000°C. A 1200°C, il y a un léger retrait et à 1600°C le produit réactionnel est fondu.

Dans ce cas comme dans les précédents, le rendement de conversion étant très faible, il serait illusoire d'évaluer un rendement réel en chlore à partir des données thermodéterminales, d'autant plus que ces dernières sont entachées d'erreurs dès 1200°C (dues probablement à une légère volatilisation de l'accepteur).

XIV.5 - COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS OBTENUS, ET CEUX QUE LA KAOLINITE SOUS DIVERSES FORMES DESHYDRATEES PERMET D'OBTENIR.

Nous avons représenté sur la figure n° 37 les courbes de rendement de conversion en chlore pour différents accepteurs : silice ou alumine (1) (les rendements sont pratiquement équivalents), mélange $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2$ (2), $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2$ fondu au four solaire et broyé (3), kaolin fondu au four solaire, trempé et broyé (4), et enfin métakaolin calciné à 800°C (5).

On se représente mieux l'énorme différence qui existe entre le métakaolin et ces différents accepteurs. Nous avons montré dans le chapitre 13 que le métakaolin calciné à 800°C était la forme la plus réactive à basse température, mais les phases kaolin les moins réactives le sont tout de même beaucoup plus que le mélange $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2$ ou, à fortiori, que l'alumine ou la silice. Cela ne vient pas d'un manque d'accepteur, en surface ou en quantité, puisqu'un excès est néfaste à la réaction (voir les essais Al₄ et Si₄).

Cependant, lorsque nous fondons un mélange $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2$ au four solaire, il se forme de la mullite, ou un composé analogue. Nous nous trouvons alors en présence d'un produit presque semblable cristallographiquement au métakaolin calciné à 1200°C, ou au verre de kaolin, mais dont la surface spécifique est du même ordre que celle de ce dernier. Les réactivités des deux accepteurs sont donc sensiblement égales, comme le montrent les courbes (3) et (4).

Les résultats obtenus sont tout à fait conformes aux prévisions thermodynamiques que nous avons présenté dans la première partie de ce travail. Il existe thermodynamiquement une énorme différence entre le métakaolin et l'alumine, la silice, ou le mélange des deux. Cette différence est due à la variation de l'énergie libre de la réaction de formation du métakaolin qui est fortement endothermique (42,3 K cal/mole).

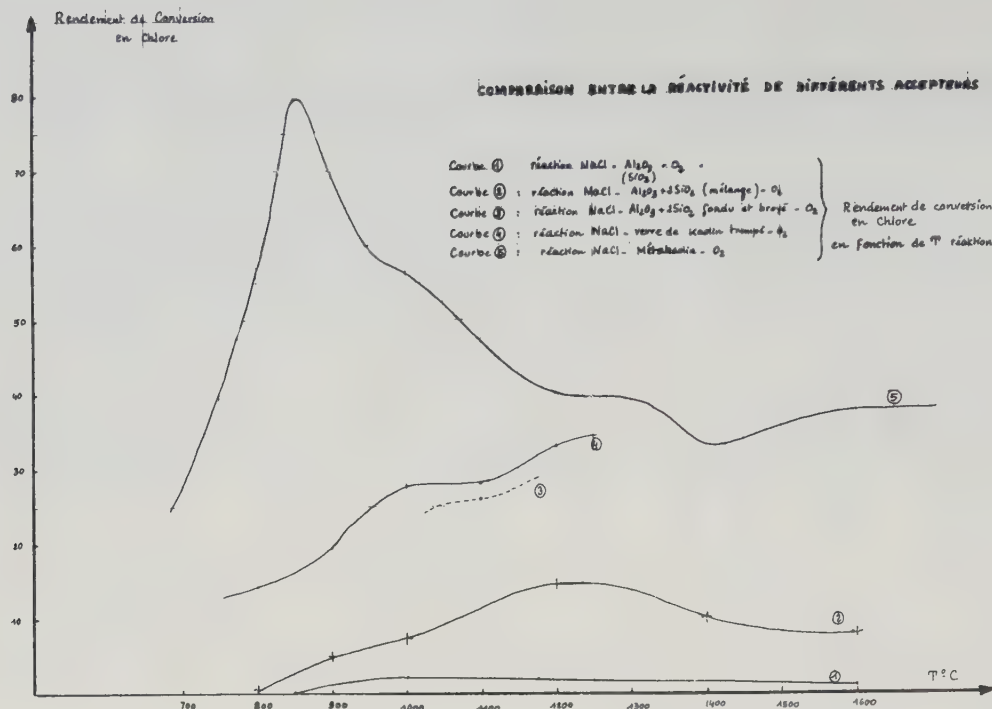


Fig. 37

Cette différence se reflète pratiquement dans les résultats expérimentaux, puisqu'à des températures relativement basses où la volatilisation de l'halogénure est assez faible, donc intervient peu, nous avons des rendements en chlore très élevés en présence de métakaolin, et pratiquement nuls en présence d'alumine ou de silice.

Cependant, et c'est le seul point qui ne concorde pas à première vue avec les calculs, le mélange alumine silice donne des résultats infiniment supérieurs à ceux que la silice permet d'obtenir même dans les proportions donnant le métadisilicate (14,6 % contre 2,1 %). Il est possible, le maximum de réaction se trouvant à 1200°C, qu'à ces températures il se produise une combinaison partielle entre les deux oxydes rendant le mélange plus réactif. En effet, à 800°C, le mélange alumine-silice donne des résultats de l'ordre de ceux que l'on obtient avec chaque constituant pris séparément.

(0,6 % avec $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2$, 0,2 % avec Al_2O_3 et 0,3 % avec SiO_2)

et la différence ne devient notable qu'à partir de cette température.

Enfin, les calculs thermodynamiques qui montraient que la réaction en présence d'alumine ou de silice, ou du mélange des deux ne se faisait qu'à partir de 1200°C environ sont en accord avec l'expérience.

Au-dessus de cette température nous pouvons avec ces accepteurs obtenir des rendements réels en chlore de 100 % (peut être même entre 1000 et 1200°C) mais ils correspondent à des rendements de conversion particulièrement bas (de l'ordre de 1 %), et le chlorure qui n'a pas été oxydé est totalement volatilisé en raison du manque de surface et du manque de réactivité de l'accepteur.

En conclusion, notons que les rendements en chlore obtenus par la méthode décrite dans ce travail sont certainement très supérieurs au rendement thermodynamique expérimental que l'on aurait pu déterminer par une méthode statique (mesure de la pression de chlore en équilibre avec la pression d'oxygène, dans une enceinte à la pression atmosphérique) :

Nous avons en effet constamment déplacé l'équilibre dans le sens de la production de chlore, puisque ce dernier était éliminé dans un courant d'oxygène au cours de sa formation. Il n'y avait donc pas équilibre au sens thermodynamique du mot, et l'étude statique (à partir de laquelle nous aurions pu calculer les K_p^0 expérimentaux) aurait donné des résultats bien moins intéressants.

CHAPITRE XV

QUELQUES ESSAIS D'OXYDATION DES AUTRES CHLORURES ALCALINS

Nous avons effectué quelques essais d'oxydation pour les chlorures de potassium, de lithium, de rubidium et de césium en présence de métakaolin calciné à 800°C, afin de comparer l'oxydabilité de ces différents halogénures.

Les essais sont effectués comme précédemment avec 1/200 mol.g MCl et 1/200 mol.g de métakaolin (1,110 g). Les masses correspondantes d'halogénure sont données dans le tableau XV-A ci-dessous.

TABLEAU XV-A

	LiCl	NaCl	KCl	Rb Cl	Cs Cl
masse atomique	42,4	58,5	74,56	121	168,4
1/200 mol	0,212 g	0,293 g	0,3728 g	0,605 g	0,8422 g

Avant réaction, les halogénures sont desséchés au moufle, à 500°C pour LiCl et CsCl, à 600°C pour RbCl et KCl. Des précautions particulières sont prises avec LiCl qui est extrêmement hygroscopique.

XV.1 - CHLORURE DE POTASSIUM.

KCl a été étudié un peu plus que RbCl, LiCl et CsCl. Nous décrivons ici les essais qui ont été réalisés.

XV.1.1 - Etude de la réaction en fonction de la température.

Nous utilisons dans cette étude du métakaolin purifié par lessivage chlorhydrique. Les mesures thermopondérales n'ont pas été faites dans ce premier travail.

Sous 50 cc/mm O₂ et en 1 h 30 de réaction, nous obtenons les résultats suivants :

TABLEAU XV-B

T°C	600	700	800	850	900	950	1000	1050	1100	1200
R _{conv. Cl₂}	1	19	52	65	65	62	64	54	46	40
(NaCl)					(78)	(74)	(62)		(52)	(44)

La courbe représentative du rendement en fonction de la température est tracée sur la figure 38. Nous avons reproduit sur cette même figure la courbe du rendement pour NaCl en présence de métakaolin brut, courbe qui avait été tracée sur la figure 7. Enfin, en bas du tableau XV-B, nous donnons les rendements correspondants pour NaCl en présence de métakaolin purifié, tirés du tableau VIII-F.

Nous voyons que KCl ne permet pas d'obtenir des rendements de conversion en chlore aussi

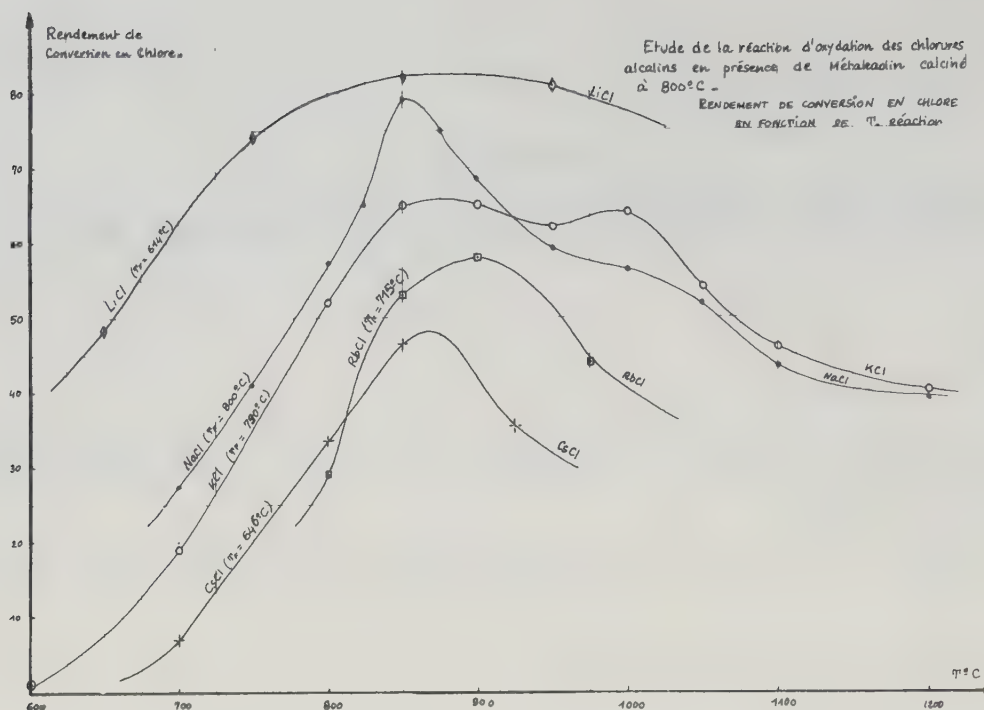


Fig. 38

élevés que NaCl. Cependant KCl en présence de métakaolin purifié donne de meilleurs résultats que NaCl en présence de métakaolin brut, dès que la température de réaction est supérieure à 900°C.

L'anomalie de la courbe de rendement vers 1000°C est encore plus marquée que pour NaCl et le rendement redevient presque égal à celui obtenu entre 850 et 900°C.

Nous avons effectué un essai à 850°C en présence de métakaolin brut. Cet essai est décrit dans le tableau XV-E. Le rendement de conversion obtenu est de 58,8 %, contre 65 % en présence de métakaolin purifié. Le métakaolin purifié donne donc comme pour NaCl des rendements de conversion supérieurs.

XV.1.2 - Etude de la réaction en fonction du temps.

Nous avons déjà décrit l'appareillage et les méthodes analytiques utilisés dans cette étude (voir X.1).

Nous donnons ci-dessous, dans le tableau XV-C, les résultats obtenus en présence de métakaolin purifié, pour une réaction effectuée à 850°C sous 64 cc/mn.

TABLEAU XV-C

Temps (minutes)	Rendement de conv. en chlore	Temps (minutes)	Rendement de conv. en chlore
5	0	55	58
8	11	58	58,5
10	21	1 heure	59
12	28,5	63	59,5
15	34	65	60
20	39,5	68	60
30	48	70	61
35	52	75	63
40	52,5	80	63
45	54	90	64,5
50	56	2 heures	66,5

La courbe correspondante est tracée sur la figure n° 39 (nous avons également porté en pointillés, la courbe obtenue dans des conditions identiques pour NaCl).

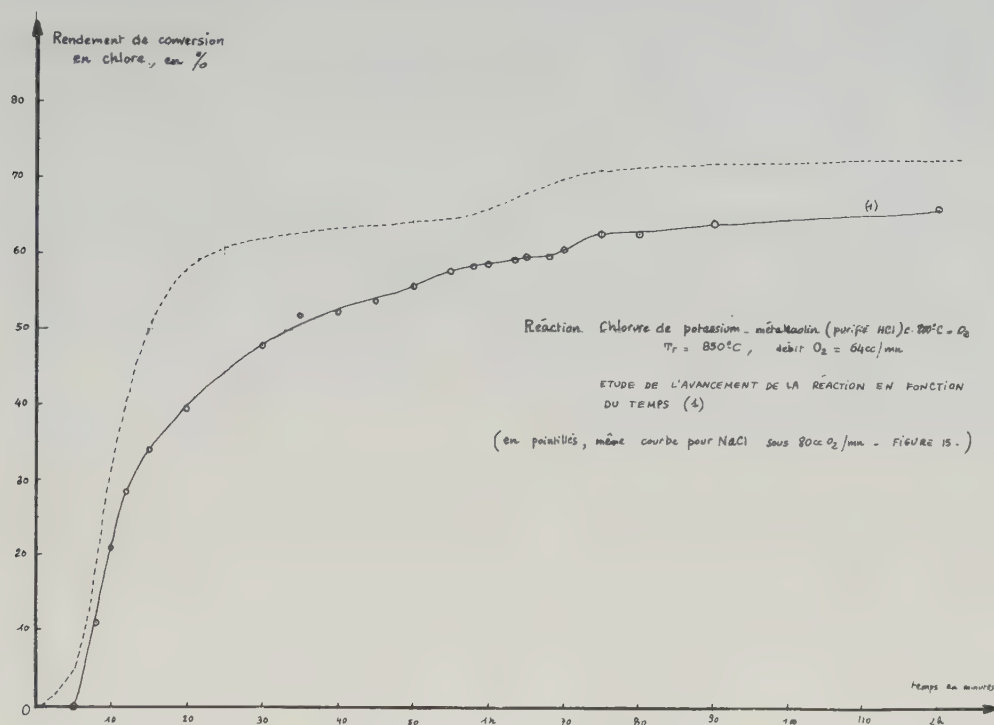


Fig. 39

Nous pouvons constater que la réaction se fait moins vite avec KCl qu'avec NaCl. En 15 mn, les 55/100 du chlore qui sera formé se sont dégagés, contre les 72/100 pour NaCl. D'autre part la courbe obtenue pour NaCl tend vers une asymptote dès 75 mn alors qu'elle croît encore régulièrement pour KCl, comme le montre le tableau ci-dessous.

TABEAU XV-D

Temps	R _{Cl₂} (NaCl)	R _{Cl₂} (KCl)
90 mn	72,5	64,5
180 mn	(72,7)	66,5
2 heures 30	73	

donc en définitive, KCl est moins réactif que NaCl, puisque sa vitesse de réaction est plus faible et que les rendements limites obtenus sont moins élevés.

XV.2 - CHLORURES DE LITHIUM, DE RUBIDIUM ET DE CESIUM.

Quatre essais par chlorure ont été réalisés afin d'avoir une idée des courbes de rendement qu'il est possible d'obtenir, et de vérifier les prévisions thermodynamiques présentées dans la première partie.

Les résultats obtenus pour une réaction effectuée en présence de métakaolin brut calciné à 800°C, sont donnés dans le tableau XV-E. Ils sont trop peu nombreux pour permettre une étude approfondie de ces réactions. Cependant nous pouvons comparer les rendements de conversion en fonction de la température, obtenus avec les quatre chlorures alcalins et avec LiCl.

Le chlorure de lithium donne une courbe de rendement assez aplatie (voir figure 38). Comme nous le disions plus haut, nous avons eu de grandes difficultés à conserver ce sel sous une forme anhydre, et l'hydratation tout aussi légère qu'elle soit, aura entraîné la formation d'acide chlorhydrique, donc une baisse du rendement en chlore.

De toute façon, même si le maximum de réaction est plus élevé encore, nous voyons que la réaction se produit avec de bons rendements entre 800 et 950°C.

TABLEAU XV-E

N° essai	T°	R _{conv. Cl₂}	Δp	% MCl volatilisé	% MCl résiduel	% MCl entré en réaction	R _{Cl₂}
----------	----	-----------------------------------	------------	------------------	----------------	-------------------------	-----------------------------

CHLORURE DE LITHIUM

Li ₁	650	48,2	0,1310	30,5	21,3	69,5	69,5
Li ₂	750	74	0,1190	8	18	92	80,5
Li ₃	850	82					
Li ₄	950	81	0,1283	8	11	92	88

CHLORURE DE RUBIDIUM

Rb ₁	800	29	0,1630	20,5	50,5	79,5	36,5
Rb ₂	850	53	0,2510	29,5	17,5	70,5	75
Rb ₃	900	58	0,2457	27,5	14,5	72,5	80
Rb ₄	975	44	0,2846	37	19	63	70

CHLORURE DE CESIUM

Cs ₁	700	7	0,1368	15	78	85	8,2
Cs ₂	800	33,6	0,4551	48,5	17,9	51,5	65,4
Cs ₃	850	46,5	0,4534	46,2	7,3	53,8	86,5
Cs ₄	925	35,5	0,4843	51,8	12,7	48,2	74

CHLORURE DE POTASSIUM

P ₁	850	58,8	0,1355	16,5	24,7	83,5	70,5
----------------	-----	------	--------	------	------	------	------

Les chlorures de rubidium et de césium donnent des courbes de rendement en chlore sensiblement homothétiques de celle obtenue pour NaCl. Ces courbes sont représentées figure 44.

Le maximum de rendement se trouve à 55,5 % (T_r = 900°C) pour RbCl et 48 % env. (T_r = 875°C) pour CsCl. Au-dessus de 900°C pour l'un comme pour l'autre, les rendements décroissent très rapidement.

Dans une comparaison entre l'oxydabilité des chlorures alcalins et de LiCl, il nous faut considérer leurs volatilités à haute température. Nous avons représenté sur la figure 40, la pression de vapeur de ces composés en fonction de la température, ces données étant obtenues à partir de la référence 74, ainsi que les points de fusion et d'ébullition donnés ci-dessous.

TABLEAU XV-F

Chlorure	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
T. fusion (°C)	614	800	790	715	646
T ébullit. (°C)	1382	1465	1407	1381	1300

LiCl est l'halogénure le plus fusible, mais sa volatilité est identique à celle de RbCl ainsi

que son point d'ébullition. Cette anomalie est due au fait que LiCl est le chlorure alcalin qui se polymérise le plus facilement en phase vapeur (70 % de polymères dans la vapeur LiCl contre 20 % pour KCl - réf. 73).

Ces courbes de tension de vapeur, nous permettent donc d'expliquer qu'il reste encore 11 % de LiCl résiduel dans l'essai Li₄ (voir tableau XV-C).

Le chlorure de césium est l'halogénure alcalin le plus volatil ; à 925°C il ne reste que 12,7 % CsCl dans le produit réactionnel, contre 19 % pour RbCl (essais Cs₄ et Rb₄).

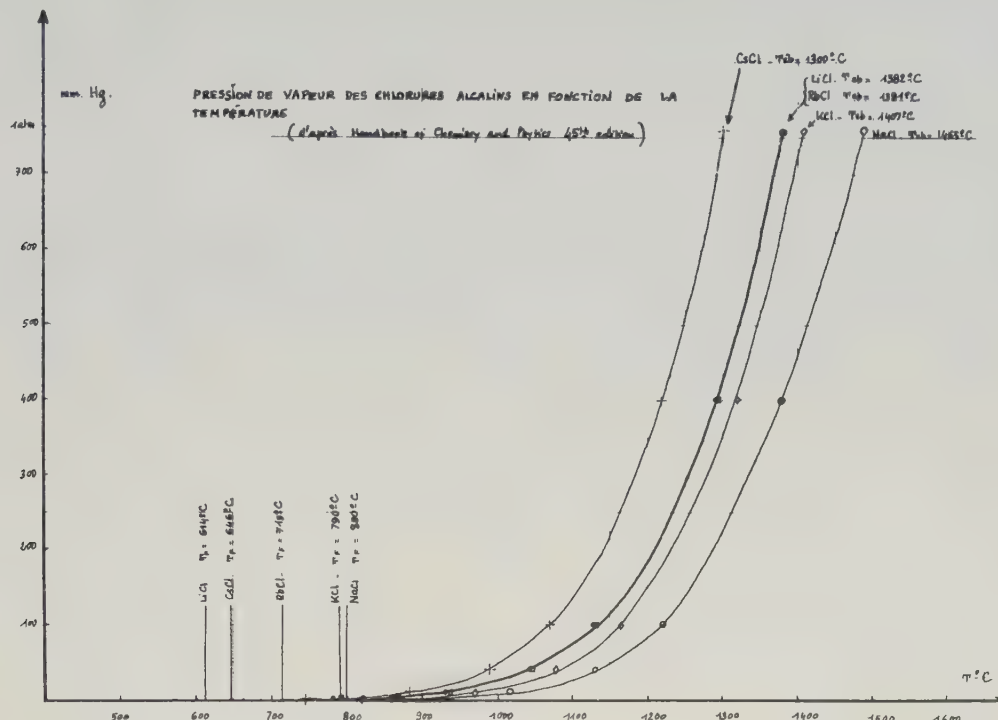


Fig. 40

Le chlorure de sodium est finalement l'halogénure alcalin le moins volatil et c'est sans doute également pour cette raison qu'il permet d'obtenir les rendements réels en chlore les plus élevés.

Nous pouvons remarquer d'autre part que les maximum de rendement, situés à 850°C pour NaCl - LiCl, 875°C pour KCl et CsCl, 900°C pour RbCl correspondent dans tous les cas à un minimum de chlorure volatilisé et à un minimum de chlorure résiduel. Il s'agit là de véritables maximums (voir XII-5) correspondant à une réactivité optimale du système MCl - métakaolin - O₂, et à un maximum de rendement réel. Nous ne possédons cependant pas assez de résultats pour comparer les rendements réels entre eux.

Ces maximums ne dépendent pas de la température de fusion de l'halogénure alcalin, mais sont intimement liés à une température de réactivité optimale pour le métakaolin, dépendant de sa température de précalcination, comme il a été montré dans le chapitre XIII.

Les résultats obtenus pour les quatre chlorures alcalins et pour LiCl sont eux aussi conformes aux prévisions thermodynamiques qui montraient que l'oxydabilité des chlorures alcalins décroissait dans l'ordre :



Nous donnons dans le tableau XV-G les rendements de conversion optimum obtenus avec ces chlorures, ainsi que la température de réaction correspondante, et à côté les K_p^o 1000 calculés dans le cas de la réaction sans accepteur (voir 1ère partie, IV.4.1).

TABLEAU XV-G

	Température de réactivité maximum	R _{conv. Cl₂}	K _p ^o (1000)
LiCl + métakaolin brut	850	82 %	10 ⁻¹⁰
{ NaCl + métakaolin brut	850	80 %	10 ^{-16,8}
{ NaCl + métakaolin purifié	850	87 %	
{ KCl + métakaolin brut	875	59 %	10 ⁻¹⁸
{ KCl + métakaolin purifié	875 env.	66 %	
RbCl + métakaolin brut	900	58 %	10 ⁻²⁰
CsCl + métakaolin brut	875 env.	48 %	10 ⁻²¹

Cette décroissance de la réactivité lorsque le poids moléculaire de l'halogénure alcalin croît peut d'ailleurs être également interprétée si on considère que, à nombre égal de molécules de chlorure alcalin ($\frac{1}{200}$ mole), il faudra d'autant plus de surface acceptrice que la molécule MCl est plus volumineuse, donc que son poids moléculaire est plus élevé. Les chlorures à poids moléculaire élevé, comme RbCl et CsCl, sont donc doublement moins réactifs que LiCl, NaCl et même KCl, puisque, d'une part le métakaolin n'a pas suffisamment de surface spécifique à leur offrir, et que d'autre part, leur réactivité thermodynamique est moins élevée que celle de LiCl, NaCl et KCl.

CHAPITRE XVI

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES COMPOSÉS SE FORMANT PAR RÉACTION ENTRE KAOLIN, CHLORURE DE SODIUM ET OXYGÈNE

Nous nous attacherons dans ce travail à tout d'abord définir les diagrammes caractéristiques des produits de transformation du kaolin, puis ensuite ceux des composés alumine-silice-oxyde de sodium, et éventuellement chlorure de sodium, pouvant se former par la réaction d'oxydation.

XVI.1 - ETUDE DES DIAGRAMMES DES PRODUITS DE TRANSFORMATION DU KAOLIN.

Il a été montré dans le chapitre 7, que la kaolinite se transforme par calcination vers 550°C en métakaolin, puis qu'à 925°C une réaction exothermique assez rapide accompagne la transformation du métakaolin en une phase du type spinelle inverse, et qu'enfin entre 1050 et 1100°C, une réaction exothermique conduit à la formation de mullite et de cristobalite.

Nous avons également donné sur la figure 4, les diagrammes établis par De Keyser (65) et représentant cette évolution.

Nous allons définir tout d'abord les raies caractéristiques du métakaolin, de la mullite et du verre de kaolin, afin de pouvoir les identifier dans les diagrammes de produit après réaction.

XVI.1.1 - Diagramme du métakaolin.

Le métakaolin utilisé, dont l'analyse est donnée au début du chapitre 8, a été calciné 8 jours à 800°C. Le diagramme A-2 caractéristique du composé est reproduit ci-après (fig. 41) ainsi que le tableau XVI-A qui l'accompagne.

Le diagramme est assez pauvre et présente l'aspect bombé caractéristique des substances amorphes. Comme le signale cependant De Keyser, on peut identifier certaines raies avec celles de la kaolinite, en particulier les réflexions $d = 4,5253$ [020] $4,2401$ [110] et $d = 2,5219$ Å [200]. Les fiches A.S.T.M. donnent des valeurs assez diverses pour les distances interréticulaires de ces différents plans. Nous trouvons également une impureté généralement présente dans les argiles, le quartz dont la réflexion principale [101] est très visible, et d'ailleurs a été utilisée pour doser le quartz dans les argiles (75). Les quatre raies les plus intenses de ce corps sont assez bien visibles.

XVI.1.2 - Diagramme du spinelle.

Nous ne donnons pas dans ce travail le diagramme du spinelle, qui est assez semblable à celui du métakaolin ; les réflexions [100] et [101] du quartz subsistent toujours, ainsi que les raies [020] et [200] de la kaolinite (la raie 110 a disparu). Mais les réflexions caractéristiques de la structure cubique du spinelle inverse, situées d'après De Keyser à 1,971, 1,394 et 1,138 Å ($a = 7,886$ Å) sont assez peu visibles.

XVI.1.3 - Diagramme du kaolin calciné à 1200°C (Mullite)

Une kaolinite calcinée à 1200°C (diagramme A-5 figure 43) permet d'obtenir un diagramme de mullite particulièrement net. Par contre il n'est pas possible d'apercevoir le diagramme de cristobalite, corps qui cependant devrait se former par la réaction de mullitisation de la kaolinite.



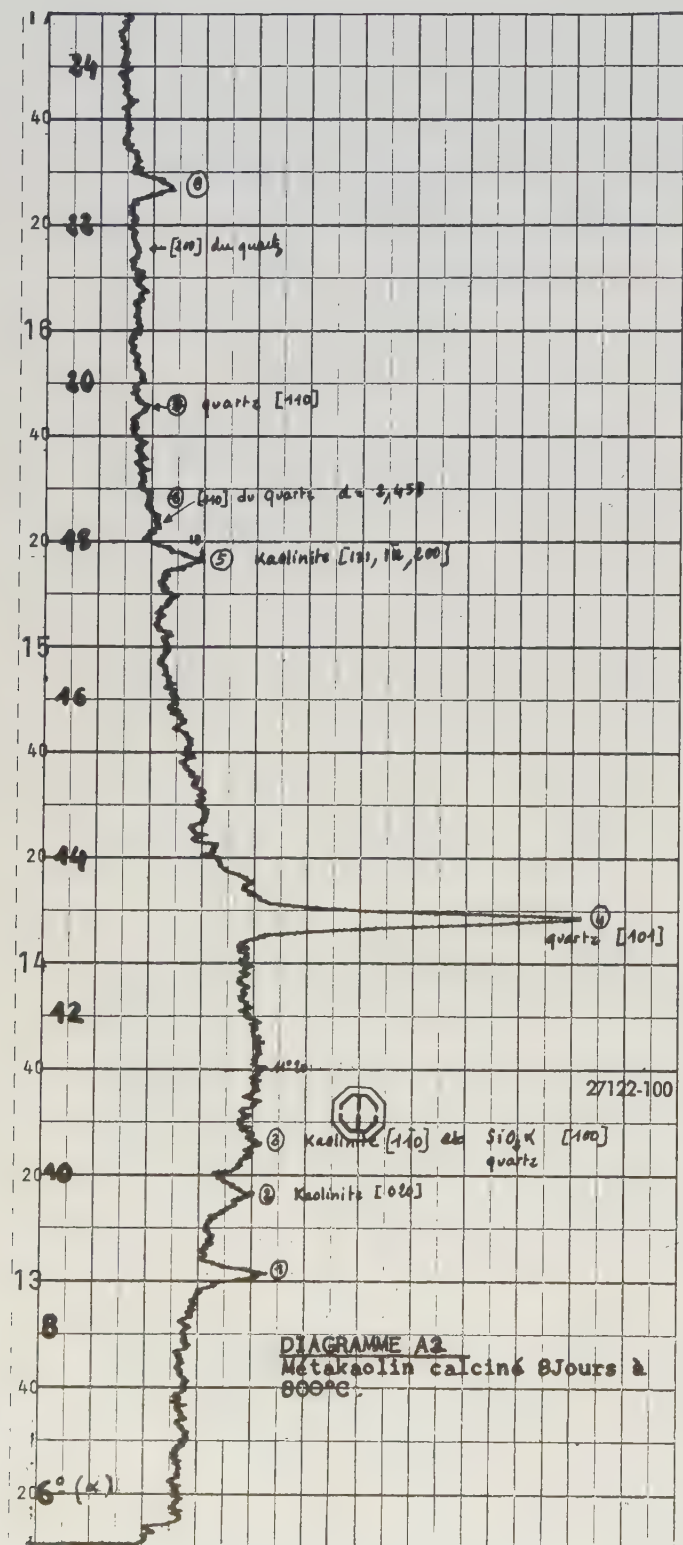


Fig. 41

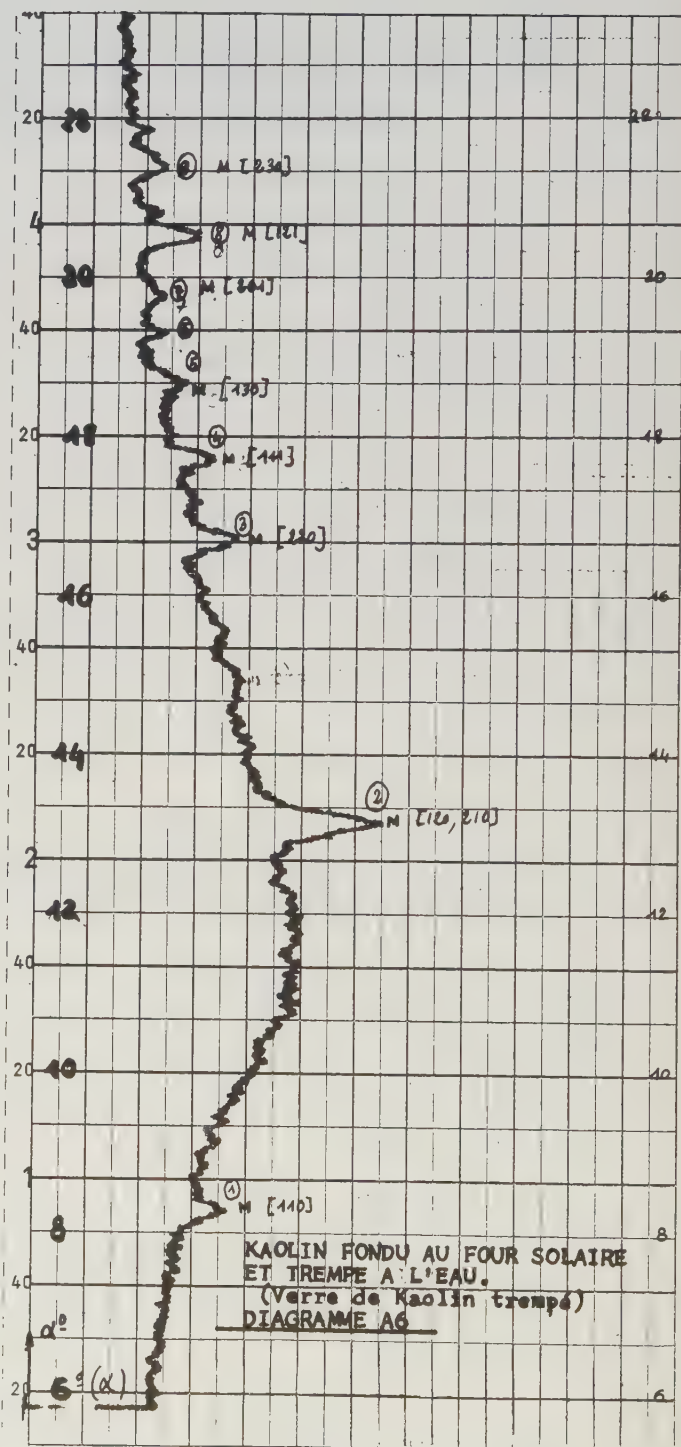


Fig. 42

TABLEAU XVI-A

Kaolin fondu au four solaire et trempé (Diagramme A ₆)					Kaolin c. 1200°C Diagramme A ₅								
n°	α	i	aspect	d	d	i	hkl	d	i	hkl	d	i	hkl
1	8°10	30	f	5,4225	5,4225	20	110						
2	13°02	100	ff	3,4155	3,4070	100	120,210						
3	16°35	20	f	2,6987	2,7067	40	220						
4	17°36	20	mf	2,5474	2,5474	50	111						
5	18°34	10	f	2,4183	2,4232	30	130						
6	19°12	10	f	2,3422									
7	19°39	5	mf	2,2906	2,2887	30	201						
8	20°24	60	mf	2,2097	2,2080	50	121						
9	21°16	30	mf	2,1230	2,1204	40	230						
					Réflexions caract. de la mullite								

Métakaolin (Diagramme A ₂) Kaolinite calcinée 200 h à 800°C					Kaolinite (ASTM-6-0221)			Kaolinite (ASTM-5-0143)			SiO ₂ α - NBS Circular 539-III-26		
1	8°48	20	ff	5,0347									
2	9°48	10	f	4,5253	4,48	80	020	4,45	50	020			
3	10°28	ε	d	4,2401	4,25*		110	{4,35	60	110	4,26	35	100
4	13°17	100	tf	3,3523				{4,17	60	111	3,343 à 3,36	100	101
5	17°47	15	f	2,5219	{2,502	80	131,200	2,52	40	{131			
6	18°14	ε	td	2,4618	{(2,58*)					{112	2,458	12	110
7	19°43	5	d	2,2831							2,282	12	102
8	22°28	15	f	2,0156									
					* : d'après W.L. De Keyser (réf. 65):						Syst. hexagonal a ₀ ' = 4,913 c ₀ = 5,405		
					Système triclinique a = 5,14 c = 8,93 c = 7,37 α = 91,8° β = 104,5° γ = 90°								

les résultats sont donnés dans le tableau XVI-B qui suit. L'accord est assez bon avec les valeurs de Brindley (68), surtout pour les grands angles. Les valeurs du fichier ASTM nous donnent des indications de positionnement et d'indexation des raies, mais ne sont pas très reproductives d'une fiche à l'autre, surtout en ce qui concerne les intensités relatives.

XVI.1.4 - Diagramme du verre de kaolin trempé

Le métakaolin fondu au four solaire et trempé à l'eau donne un verre dont nous avons étudié la réactivité dans le chapitre XIII.

Le diagramme du verre de kaolin est caractéristique d'un produit amorphe. Les quelques raies que l'on aperçoit correspondent aux réflexions principales de la mullite, comme le montrent le tableau XVI-A et le diagramme A-6 qui l'accompagne (fig. 42).

TABLEAU XVI-B

Diagramme A ₅ : mullite (métakaolin c. 1200°C)					Mullite 1200°C d'après Brindley (68)			Mullite ASTM 10-394 (1955)			Mullite ASTM 6-0258 (1939)		
n°	α	i	aspect	d	d	i	hkl	d	i	hkl	d	i	hkl
1	8°10	20	f	5,4225				5,38	70	110	5,36	40	
2	13°04	100	f	3,4070				{3,42 3,39	80 100	120 210	{3,41 3,38	71 100	
3	14°48	5	d	3,0153									
4	15°28	40	mf	2,8883	2,882		001	2,88	70	001	2,88	25	
5	16°32	40	mf	2,7067	2,692		220	2,69	80	220	2,69	51	
6	17°36	50	f	2,5474	2,542		111	2,54	90	111	2,54	60	
7	18°32	30	d	2,4232	2,431		130	{2,42 2,40	70 10	130 310	2,42	17	
8	19°40	30	mf	2,2887	2,291		201	{2,30 2,29	10 80	021 201	2,29	24	
9	20°25	50	f	2,2080	2,2080		121	2,20	90	121	2,20	75	
10	21°18	40	mf	2,1204	2,1213		230	2,12	80	230	2,12	29	
11	24°06	5	d	1,8864	1,8872		400	1,891	50	400	1,885	9	
12	24°42	5	d	1,8433	1,8396		311	1,841	70	311	1,837	12	
13	26°58	30	f	1,6986	1,6944		420	{1,709 1,699 1,696	60 70 70	240 321 420	{1,710 1,698	7 9	
14	28°46	30	f	1,6006	1,6014		041	1,595	80	041	1,597	23	
15	29°16	10	d	1,5755	1,5791		401	1,580	60	401	1,577	9	
16	30°22	50	f	1,5236	1,5248		331	1,523	90	331	1,522	59	
17	31°50	5	d	1,4603				1,461	60	421	1,459	12	
18	32°20	20	f	1,4401	1,4427		002	1,439	80	002	1,440	10	
					Système orthorhombique								
					a _o = 7,5473 Å			a _o = 7,537 Å					
					b _o = 7,6980 Å			b _o = 7,671 Å					
					c _o = 2,8854 Å			c _o = 2,878 Å					

Par conséquent, la trempe à l'eau bien qu'énergique ne permet pas d'obtenir un résultat total, et le verre de kaolin présente une légère cristallinité.

XVI.2 - ETUDE DES DIAGRAMMES DES PRODUITS DE REACTION ENTRE LE CHLORURE DE SO-DIUM, L'OXYGENE ET LES PRODUITS DE TRANSFORMATION DE LA KAOLINITE.

Nous allons essayer d'identifier par cette étude les composés formés lors de la réaction d'oxydation.

XVI.2.1 - Réaction à 850°C entre métakaolin c. 800°C, et NaCl.

Dans le paragraphe 8 du chapitre XIII, nous avons montré que les conditions décrites ci-dessus permettent d'obtenir un rendement de conversion maximum en chlore, donc une formation maximum d'oxyde de sodium susceptible de se combiner avec le métakaolin. Nous sommes donc dans ce cas, dans les meilleures conditions d'identification des substances cristallines formées.

Quand on examine le diagramme de poudres du produit ayant réagi 1 h 30 à 850°C, on s'aperçoit qu'il comprend :

1/ les raies [020] [110] et [200] de la kaolinite

2/ les raies [100] et [101] du quartz

3/ une raie intense située à 13°35 ($d = 3,2757$) qui peut être interprétée comme la réflexion [210] de la néphéline. Mais la raie principale de ce dernier composé est peu visible.

4/ des raies situées à 2,56 et 3,616 Å qui peuvent faire partie du diagramme de la sodalite ; $3 (Al_2O_3, 2 SiO_2, Na_2O) 2 NaCl$.

Cependant, à part les réflexions 101 du quartz et 210 de la néphéline, le diagramme est diffus et difficilement interprétable.

Par contre, le même produit calciné 24 h. à 850°C présente un diagramme beaucoup plus net de néphéline. La qualité du diagramme (donc la cristallinité du produit) s'améliore encore si la calcination dure plusieurs jours.

Ce diagramme (B-4, figure 44) a été étudié en détail et les résultats sont donnés sur le tableau XVI-C qui suit.

Nous avons remarqué que les raies de la kaolinite et du quartz, visibles dans B2 ont maintenant disparu, et sont remplacées par les réflexions caractéristiques de deux composés :

la néphéline : $Al_2O_3, 2 SiO_2, Na_2O$

la sodalite : $3 (Al_2O_3, 2 SiO_2, Na_2O), 2 NaCl$.

Les mélanges 1:1 NaCl- métakaolin donnent toujours des diagrammes de sodalite très diffus, parfois même invisibles suivant la quantité de NaCl résiduel. Pour obtenir un diagramme de sodalite plus visible, il faut employer des mélanges à 2 ou 4 moles de NaCl par mole de kaolin.

Il faut également noter que le métakaolin utilisé contient déjà au départ une certaine proportion d'oxyde de potassium à l'état combiné (1 % en poids, exprimé en K_2O). L'analyse effectuée par Monsieur Patureau sur l'échantillon étudié ici, montre que la fraction moléculaire $Na_2O/Na_2O + K_2O$ est égale à 0,9 après réaction. Il est donc très probable que l'aluminosilicate formé présente la composition 0,9 $NaAlSiO_4$, 0,1 $KAlSiO_4$.

Les données cristallographiques sur la néphéline sont assez rares. Le fichier A.S.T.M. donne les cartes 2-0637 et 2-0625, assez peu concordantes d'ailleurs, correspondant à l'aluminosilicate de sodium pur. Les études les plus récentes ont surtout porté sur les composés du système néphéline-kalsilite, substances qui peuvent se présenter à l'état naturel. Les différentes compositions du système $NaAlSiO_4 - KAlSiO_4$ cristallisent toutes dans le système hexagonal, et les paramètres de ces deux aluminosilicates étant voisins, la solution solide obéit à la loi de VEGARD, c'est-à-dire que ses paramètres varient de façon continue avec la concentration.

Smith et Tuttle (76) ont réalisé une partie de l'étude de cette solution solide, mais ne décrivent malheureusement pas le diagramme du système nous intéressant.

Cependant, à l'aide des abaques de HULL et des valeurs approximatives données par les ASTM, nous avons pu calculer les paramètres de la néphéline obtenue par ces réactions d'oxydation, et les distances réticulaires du modèle cristallin ainsi défini sont en assez bon accord avec les valeurs expérimentales, comme le montre le tableau XVI-C.

Les valeurs de "a", "c", " $\frac{c}{a}$ " obtenues sont reportées dans le tableau XVI-D ci-après.

Le produit Z-6 dont nous étudions actuellement le diagramme correspond à 4 moles de NaCl par mole de kaolin. Dans ces conditions, le chlorure de sodium se combine plus facilement à la néphéline pour former de la sodalite, par action de masse sur la réaction de formation.

Les réflexions principales de la sodalite sont alors bien visibles et correspondent sensiblement aux valeurs de la fiche ASTM 2-0356. Cependant, le calcul des distances inter-réticulaires effectué en sachant que la sodalite cristallise dans le système cubique centré ($a = 8,89$ Å) donne des valeurs plus proches de nos résultats comme on peut le constater sur le tableau XVI-C.

TABLEAU XVI-C

Réaction métakaolin. NaCl. O ₂ diagramme B ₄ Néphéline + Sodalite					Calcul des "d" Théoriques ("i" d'après ASTM 9-338)			Sodalite d'après ASTM 2-0356		
n°	α	i	aspect	d expérimental	d théorique	i	hkl	d calculé	d ASTM	hkl
1	7°02	8		6,2908				6,286	6,29	110
2	8°56	9		4,9602	5,003	3	110		(40)	
3	10°19	25	f	4,3011	4,2922	10	111			
4	10°38	50	tf	4,1744	4,1765	35	002			
5	11°34	60	tf	3,8415	3,8462	60	201			
6	12°17	40	tf	3,6205				3,628	3,64	211
7	13°36	60	tf	3,2757	3,2751	40	210		(100)	
7 bis	13°56	1	mf	3,1988	3,2063	ε	112			
8	14°50	100	tf	3,0087	3,0072	100	202			
9	15°27	40	f	2,8914	2,8884	35	300			
10	16°51	5	f	2,8202				2,811	2,82	310
11	16°56	6	d	2,6446	2,6511	1	103		(30)	
12	17°24	40	f	2,5758	2,5774	20	212	2,565	2,57	222
13	17°56	15	mf	2,5015	2,5015	13	220		(50)	
14	18°45	15	d	2,3962	2,3963	15	221			
14 bis	18°50	15	d	2,3860				2,376	2,38	321
15	19°12	60	tf	2,3422	2,3425	30	203		(60)	
16	19°30	40	f	2,3075	2,3096	20	311			
17	20°52	4	d	2,1625	2,1662	5	400			
18	21°20	15	d	2,1173	2,1214	7	213			{330
19	21°39	40	mf	2,0878	2,0884	15	004	2,095	2,10	{411
20	22°18	2	td	2,0298					(80)	
21	22°48	7	d	1,9877	1,9879	2	320	1,9873	1,90	420
22	23°33	15	mf	1,9273	1,9272	5	114		(30)	
23	24°11	8	d	1,8802	1,8813	5	204	1,895		332
24	25°29	8	d	1,7903	1,7950	5	322	↓		
25	27°06	9	d	1,6909	1,6924	5	304			
26	28°07	10	mf	1,6342	1,6353	3	331	↓		
27	28°32	17	mf	1,6126	1,6179	7	323			
28	29°40	40	tf	1,5562	1,5583	15	205			
					↓			"d" calculés avec a = 8,89 (ASTM 2-0356)		
					"d" calculés avec a=10,006 c = 8,353 c/a = 0,830					

(nb : ε = epsilon grec).

TABLEAU XVI-D

	ASTM 2-0637 et 2-0625 (NaAlSiO ₄ 100 %)	Tuttle et Smith (76) (0,9 NaAlSiO ₄ - 0,1 KAlSiO ₄)	Courty (0,9 NaAlSiO ₄ - 0,1 KAlSiO ₄)
a	10,09	9,981	10,00 ₆
c	8,49	8,360	8,35 ₃
$\frac{c}{a}$	0,842	0,8376	0,830 ₃

XVI.2.2 - Réaction à 850°C entre spinelle calciné à 950°C et NaCl.

Lors d'une réaction entre spinelle et chlorure de sodium à 850°C, il reste des quantités très importantes de NaCl dans le produit ayant réagi (voir chapitre 9, figure 13). Cependant, ce chlorure de sodium n'est pas combiné, et son diagramme caractéristique est bien visible après réaction.

Il n'y a pas sur le diagramme d'autres raies visibles, à part celles du spinelle, déjà signalées dans XVI.1.2.

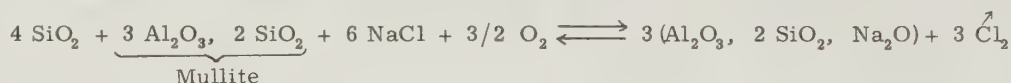
XVI.2.3 - Réaction à 1200°C entre mullite et NaCl.

La réactivité de la mullite calcinée à 1200°C est identique à celle du métakaolin lorsque la réaction est effectuée à 1200°C. Cependant, il est intéressant d'identifier l'aluminosilicate formé à partir de la mullite. Le diagramme B-5 (figure 45) et le tableau XVI-E qui suit permettent de mettre en évidence la formation de néphéline dont le spectre est bien visible. On observe également un diagramme résiduel de mullite, et la raie principale de la sodalite.

Ce résultat est important, car il montre que la réaction exothermique de formation de la mullite :



doit s'effectuer en sens inverse, simultanément à la réaction d'oxydation, de façon à permettre la formation de néphéline en présence de NaCl, suivant la réaction :



Ce qui expliquerait le phénomène signalé par C. Gelacic (16) dans sa publication de 1964, à savoir que le métakaolin chauffé en présence de sels alcalins voit disparaître les pics exothermiques de transformation, qu'il permet habituellement d'obtenir en analyse thermique différentielle. Ces crochets exothermiques étant dus aux transformations métakaolin $\xrightarrow{925^{\circ}\text{C}}$ spinelle $\xrightarrow{1050^{\circ}\text{C}}$ mullite, on comprend que l'effet endothermique inverse provoqué par les sels alcalins puisse les faire disparaître.

XVI.2.4 - Réaction à 1200°C entre verre de kaolin trempé et chlorure de sodium.

Le verre de kaolin trempé présente à 1200°C une réactivité inférieure à celle de la mullite, et ne retient pas de chlorure après réaction. Nous avons attribué cette baisse de réactivité à la surface spécifique du verre, bien inférieure à celle de la mullite, qui ne lui permet pas de réagir aussi bien que cette dernière, et d'absorber du chlorure de sodium.

Comme le montrent le diagramme B-6 (figure 46) et le tableau XVI-F qui suit, il se superpose après réaction un diagramme de mullite bien visible, et un diagramme de néphéline assez diffus. Cependant ce dernier est encore caractéristique. On remarquera que la calcination prolongée du verre de kaolin à 1200°C provoque sa dévitrification, et sa recristallisation en mullite (comparer A-6 et B-6).

XVI.2.5 - Réaction à 1400°C entre métakaolin et NaCl.

Le diagramme obtenu, que nous ne décrivons pas ici est assez diffus. Cependant, il permet

TABLEAU XVI-E

Réaction mullite (K. cal. 1200°C) Chlorure de sodium-O ₂ diagramme B ₅)					Diagramme de Néphéline (B ₄)			Diagramme A ₅ (Mullite)			Sodalite		
n°	α	i	aspect	d	d	i	hkl	d	i	hkl	d théorique	d ASTM	hkl
1	8°10	15	mf	5,4114				5,4225	20	110			
2	8°29	2	f	5,2213									
3	8°51	20	mf	5,0066	5,003	9	110						
4	9°16	2	mf	4,7834									
5	10°14	60	mf	4,3358	4,3011	25	111						
6	10°36	80	tf	4,1873	4,1744	50	002						
7	11°32	100	tf	3,8526	3,8415	60	201						
8	12°14	5	d	3,6351							3,628	3,64 (100)	211
9	13°	40	td	3,4241				3,4070	100	{120 (210)			
10	13°16	10	td	3,3565									
11	13°36	80	tf	3,2757	3,2757	60	210						
12	14°	20	f	3,1839	3,1988	1	112						
13	14°49	100	f	3,0120	3,0087	100	202						
14	15°29	50	tf	2,8852	2,8914	40	300	2,8887	40	001			
15	16°34	20	tf	2,7014				2,7067	40	220			
16	17°24	30	td	2,5758	2,5758	40	212						
17	17°32	30	td	2,5568				2,5474	50	110			
18	17°58	10	td	2,4971	2,5015	15	220						
19	18°46	10	f	2,3942	2,3962	15	221						
20	19°11	60	tf	2,3441	2,3422	60	203						
21	19°32	30	tf	2,3037	2,3075	40	311						
22	20°28	20	f	2,2028				2,2080	50	121			
23	21°16	15	mf	2,1236	2,1173	15	213	2,1204	40	230			
24	21°42	20	mf	2,0832	2,0878	40	004						
25	22°18	5	d	2,0298									
26	22°48	10	d	1,9877	1,9877	7	320						
27	23°33	10	mf	1,9277	1,9273 1,8812 1,7950	15 8 8	114 204 322						
28	26°52	15	td	1,7045									
28bis	27°01	15	td	1,6957	1,6909	9	304	1,6986	30	420			
29	28°32	15	d	1,6126	1,6126	17	323						
30	28°46	15	d	1,6006				1,6006	30	041			
31	29°38	30	f	1,5578	1,5562	40	205						
32	30°20	20	tf	1,5251				1,5236	50	331			

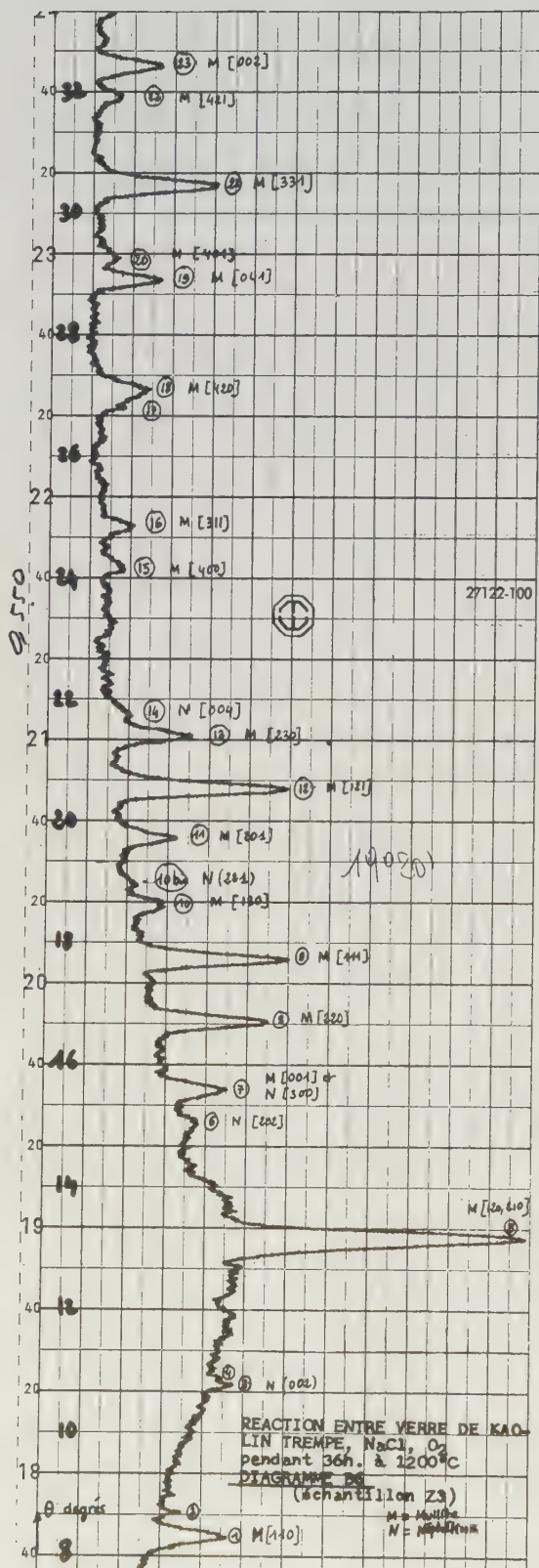


Fig. 45

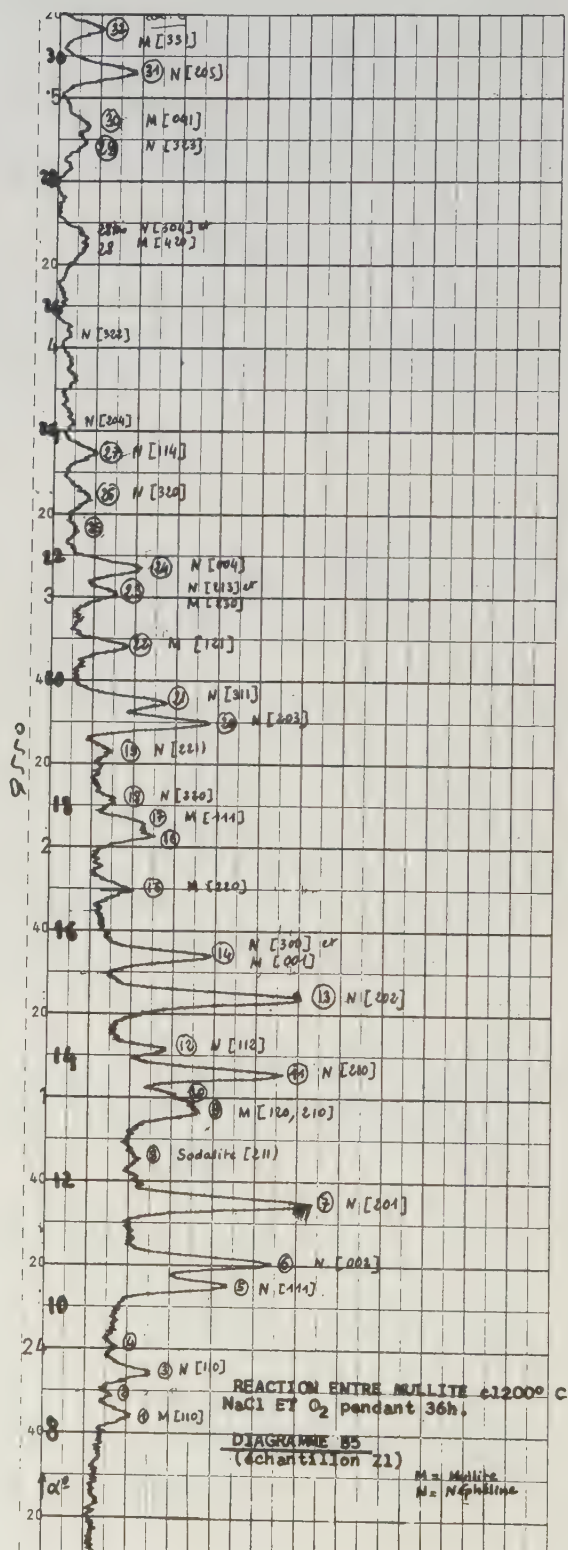


Fig. 46

TABLEAU XVI-F

Réact.verre kaolin.NaCl.O ₂ à 1200°C pendant 36 h. (Diagramme B ₆)					Kaolin C. 1200°C (Diagramme A ₅)			Néphéline (Diagramme B ₄)					
n°	α	i	aspect	d	d	i	hkl	d	i	hkl	d	i	hkl
1	8°10	20	f	5,4226	5,4225	20	110						
2	8°35	5	tf	5,1610									
3	10°39	5	f	4,1680				4,1744	50	002			
4	10°46	1	d	4,1232									
5	13°03	100	tf	3,4113	3,4070	100	120,210						
6	14°56	10	td	2,9890				3,0087	100	202			
7	15°28	20	f	2,8883	2,8883	40	001	2,8884	40	300			
8	16°34	50	mf	2,7014	2,7007	40	220						
9	17°35	60	tf	2,5497	2,5474	50	111						
10	18°28	10	mf	2,4317	2,4232	30	130						
10bis	18°49	2	d	2,3881				2,3962	15	221			
11	19°35	20	f	2,2981	2,2887	30	201						
12	20°24	70	tf	2,2097	2,2080	50	121						
13	21°16	20	f	2,1236	2,1204	40	230						
14	21°36	1	d	2,0924				2,0878	40	004			
15	24°02	10	d	1,8913	1,8864	5	400						
16	24°44	10	f	1,8410	1,8433	5	311						
17	26°40	10	d	1,7182									
18	27°	20	f	1,6967	1,6986	30	420						
19	28°40	20	f	1,6006	1,6006	30	041						
20	29°08	5	d	1,5821	1,5755	10	401						
21	30°20	50	mf	1,5297	1,5236	50	331						
22	31°48	5	d	1,4617	1,4603	5	421						
23	32°17	20	mf	1,4414	1,4401	20	002						
					Réflexions caract. de la mullite								

d'observer les réflexions principales de NaCl (2,821 et 1,994 Å), d'entrevoir les raies 6,29 et 2,81 de la sodalite, et les raies 201, 221, 203, 311, 004, de la néphéline, bien que la réflexion principale de cette dernière ne soit pas visible.

Nous constaterons simplement que ce diagramme révèle un équilibre entre NaCl libre et NaCl combiné sous forme de sodalite.

XVI.3 - CONCLUSION.

Par réaction entre le chlorure de sodium, le métakaolin ou les différentes formes de kaolin calciné, et l'oxygène, il se forme un aluminosilicate de sodium.

Cet aluminosilicate est la *néphéline*.

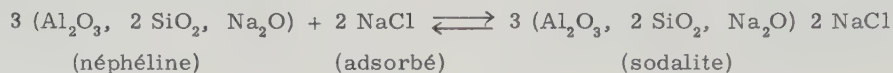
Il reste toujours après réaction un peu de chlorure de sodium dans le produit, si ce dernier présente une surface spécifique suffisante pour limiter la volatilisation de l'halogénure ; même dans

le cas d'un essai effectué à 1400°C, nous avons montré qu'il reste du chlorure résiduel (voir XI-3-2) dont les réflexions caractéristiques sont bien visibles.

Il existe enfin un équilibre entre chlorure adsorbé sur le kaolin et chlorure combiné sous forme de sodalite.

L'analyse du produit de l'essai b8 (voir tableau VIII-E) qui, réalisé à 850°C, avait permis d'obtenir un rendement de 79 % en chlore, 12,2 % de chlorure volatilisé et 8,8 % de chlorure résiduel, montre que 5 % de chlorure résiduel sont adsorbés et peuvent être libérés par simple lessivage à l'eau bouillante, alors que les 3,8 % restant sont combinés sous forme de sodalite, et nécessitent une fusion alcaline pour être libérés.

L'équilibre :



sera déplacé dans le sens de la formation de la sodalite, par l'utilisation de mélanges riches en chlorure alcalin.

CHAPITRE XVII

MESURES DE SURFACE SPÉCIFIQUE SUR DES KAOLINS CALCINÉS A DIVERSES TEMPÉRATURES (1)

Nous allons décrire très brièvement dans ce chapitre des mesures de surface spécifique effectuées sur des kaolins calcinés à diverses températures. Ces mesures ont été réalisées par la méthode B.E.T.

XVII.1 - KAOLINS CALCINÉS 6 h A TEMPERATURE CONSTANTE.

Un premier lot de kaolins calcinés 6 h à température constante a donné les mesures de surface suivantes :

T° Calcin.	600°C	700	750	800	850	925	975	1000
S. Spec. (m^2/g)	7,2	7,2	7,5	7,4	7,4	5,5	5,2	6,2

T° Calcin.	1050°C	1100	1150	1200
S. Spec. (m^2/g)	4,2	1,1	0,7	(2)

Ces mesures sont assez imprécises car elles dépendent de l'état de division initial du mélange , Nous traçons cependant sur la figure 47 la courbe représentative de cette variation de surface spécifique.

Il est intéressant de comparer à ces résultats les rendements en chlore obtenus en faisant réagir à 850°C du chlorure de sodium avec du kaolin calciné préalablement 6 heures à des températures variables, (chapitre IX, figure 12) et nous reproduisons également sur la figure 46, la courbe représentative de cette variation.

Les deux courbes présentent un même effondrement, plus net cependant sur les rendements en chlore que sur les surfaces spécifiques. C'est donc également la diminution de surface, quand la température de calcination du kaolin croît, qui rend ce dernier moins réactif vis à vis du chlorure de sodium.

XVII.2 - SURFACES DE KAOLINS CALCINÉS A T° CONSTANTE PENDANT DES TEMPS VARIABLES, OU AYANT SUBI UN LESSIVAGE CHLORHYDRIQUE.

Nous avons montré dans le chapitre VIII, tableau VIII-D que plus un kaolin est calciné longtemps, plus il est réactif, ce que l'on constate en particulier pour la température optimale de calcination, 800°C.

Nous avons également montré dans ce chapitre que le métakaolin purifié par attaque chlorhydrique donnait de meilleurs résultats que le kaolin brut.

(1) Ces mesures ont été réalisées par la Société Française de Céramique, que nous remercions ici.

Il semble que ces améliorations successives des conditions de réaction soient également dues à une augmentation correspondante de la surface spécifique, comme nous l'avions laissé entendre dans le paragraphe VIII-5 de ce chapitre.

Le tableau ci-dessous permet d'apprécier cette correspondance.

	Métakaolin brut, c. 6 h. à 800°C	Métakaolin brut, c. 200 h. à 800°	Métakaolin purifié par HCl, calc. 200 h. à 800°
Réaction à 850° $R_{\text{conv. Cl}_2}$	75 %	79 %	88 %
Surface spec. du kaolin (m^2/g)	7,4 m^2/g	8,6 m^2/g	12,9 m^2/g

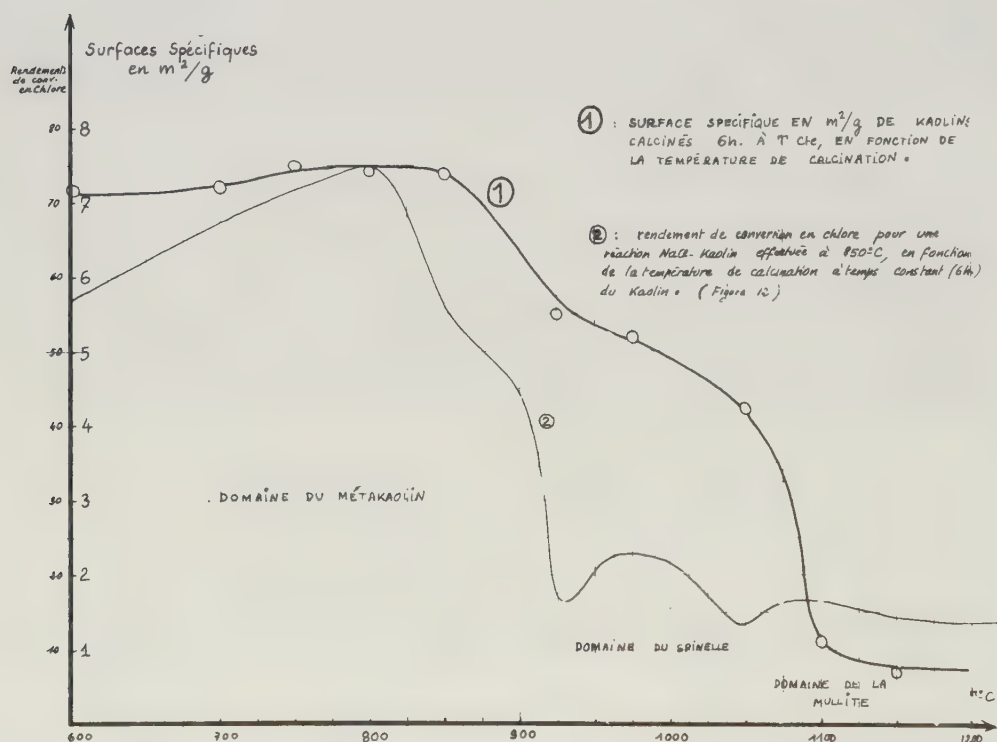


Fig. 47

Le rendement de conversion du chlorure est d'autant meilleur que la volatilisation de l'halogénure est plus faible, donc que la surface spécifique de l'accepteur est plus élevée.

Une calcination prolongée du métakaolin provoque la fissuration des plaquettes élémentaires. De même, l'attaque chlorhydrique de la kaolinite, effectuée avant sa transformation en métakaolin, doit provoquer le même phénomène, c'est-à-dire une désagrégation des plaquettes de kaolinite, d'où l'augmentation de surface spécifique correspondante.

EN CONCLUSION.

La kaolinite purifiée par attaque chlorhydrique et transformée en métakaolin par calcination à 800°C pendant 200 h est plus réactive vis à vis des chlorures alcalins que le métakaolin non purifié car sa surface spécifique est beaucoup plus élevée.

L'augmentation du temps de calcination du métakaolin est également favorable aux rendements

en chlore, car elle provoque une fissuration des plaquettes de kaolin, donc une augmentation de la surface spécifique.

Enfin, l'effondrement du rendement d'une réaction effectuée à 850°C, lorsque la température de calcination préalable du kaolin dépasse 800°C, est dû également à la diminution de surface spécifique de l'accepteur. Le rendement de conversion du chlorure initial en chlore décroît cependant plus rapidement que la surface spécifique ; ceci est dû au passage de l'état métakaolin, semi amorphe, à l'état spinelle inverse, assez bien cristallisé donc moins réactif à surface spécifique égale ; ce phénomène s'ajoute au précédent et provoque un double effet de diminution sur les rendements en chlore, d'où l'effondrement spectaculaire évoqué plus haut.

Ces quelques résultats permettent de comprendre l'influence toute particulière de la surface spécifique du métakaolin sur les rendements en chlore de ces réactions d'oxydation.

BIBLIOGRAPHIE DE LA DEUXIÈME PARTIE

- (59) E.J. CONWAY - Microdiffusion analysis, London Crosby Lockwood & Son L.T.D.
- (60) H. LE CHATELIER - Bull. Soc. Fr. Minéralog. 10, 204-11 (1887)
- (61) J.W. MELLOR et A.D. HOLDCROFT - Trans. Ceram. Soc. (Engl) 10, 94-120 (1911)
- (62) P.P. BUDNIKOV - Ber. deut. Keram. ges. 16 (7), 349-54 (1935)
- (63) E.B. COLEGRAVE et G.R. RIGBY - Trans, Brit. Ceram. Soc. 51, (6), 355-67 (1952)
- (64) J.F. HYSLOP - Trans, Brit. Ceram. Soc. 43, (3), 49-51 (1944)
- (65) W.L. DE KEYSER - Silicates Industriels 24, 117 (1959)
- (66) G.W. BRINDLEY et M. NAHAKIRA - J of Am. Ceram. Soc. 42, (7) 311-24, (1959) (I - Survey of outstanding problems)
- (67) Ibid, II - Métakaolin
- (68) Ibid, III - The high temperature phases
- (69) W.H. TAYLOR - Z. Krist. 68, (6), 503-21 (1928)
- (70) S.O. AGRELL et J.V. SMITH - Intern. Congr. Crystallography. IVe Cong. Montréal 1957, Abstracts - p. 32
- (71) L. LECRIVAIN et R. MARTIN - Bull. Soc. Fr. Ceram. 64, 57-72 (1964)
- (72) P. PASCAL - Traité de Chimie Minérale
- (73) BEUSMANN - ONRL 2323 - June 6 - 1957
- (74) HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS - 45 th edition
- (75) C. LEGRAND et J. NICOLAS - Bull. Soc. Fr. Ceram. 38, 29-45 (1958)
- (76) J.V. SMITH et O.F. TUTTLE - Am. Journal of Sciences. 255, 282-305 (1957)

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude thermodynamique de l'action de l'oxygène sur les chlorures alcalins nous a permis tout d'abord de montrer que la réaction d'oxydation ne pouvait pas se faire en l'absence d'une substance se comportant chimiquement comme un accepteur de l'oxyde de sodium formé par la réaction. En effet, aux températures où l'oxyde de sodium est totalement dissocié en sodium et oxygène, la constante de l'équilibre de dissociation du chlorure de sodium en chlore et sodium est égale à 10^{-8} environ, et l'équilibre devient impossible à des températures supérieures.

Parmi les différents accepteurs, le métakaolin, phase obtenue par calcination de la kaolinite entre 600 et 900°C, paraît être la substance idéale en raison de sa grande chaleur de formation qui rend la réaction d'oxydation thermodynamiquement possible à toute température.

Le métakaolin se distingue très nettement de tous les autres accepteurs, même du mélange $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2$ qui donnerait des résultats assez peu supérieurs à ceux que la silice permet d'obtenir.

Enfin, la réactivité des chlorures alcalins vis à vis d'un accepteur et de l'oxygène décroît dans le sens $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl} > \text{RbCl} > \text{CsCl}$.

L'étude expérimentale qui fait suite à ce premier travail met en évidence la réactivité toute particulière du métakaolin par rapport aux autres produits de calcination de la kaolinite. L'étude de la réaction d'oxydation effectuée en présence de chlorure de sodium montre que les conditions les meilleures seront réalisées en faisant réagir à 850°C un mélange de 1,3 moles de métakaolin et 1 mole de chlorure de sodium, le métakaolin ayant été préalablement calciné à 800°C. Si on emploie des mélanges plus riches en chlorure de sodium, le rendement en chlore est moins bon en raison du manque de surface de l'accepteur et les mélanges plus riches en métakaolin donnent également des rendements en chlore inférieurs, le chlorure alcalin étant alors masqué à l'oxygène par la grande quantité d'accepteur. Enfin, des températures de calcination préalable ou des températures de réaction plus élevées donnent également des rendements de conversion du chlorure initial en chlore très inférieurs, la diminution de rendement étant provoquée dans le premier cas pour le frittage (donc la diminution de surface spécifique) de l'accepteur, et dans le deuxième cas, par l'augmentation de la proportion de chlorure alcalin volatilisé par rapport au chlorure alcalin oxydé.

La réaction entre métakaolin, chlorure de sodium et oxygène conduit à un aluminosilicate de sodium de formule NaAlSiO_4 et de structure hexagonale correspondant à la néphéline. Le chlorure de sodium restant dans le produit après réaction est en équilibre entre une forme absorbée sur le métakaolin, stable jusqu'à 1400°C environ, et une forme combinée à la néphéline, à l'état de sodalite.

Pour une réaction effectuée à 850°C, le rendement limite en chlore est obtenu à 2/100 près au bout de 90 mm de réaction. Il dépend de l'état physique des réactifs, en particulier de la surface spécifique du métakaolin utilisé, surface qui peut être multipliée par 1,5 si on utilise un kaolin purifié par attaque chlorhydrique ; le rendement dépend aussi de la granulométrie du chlorure de sodium utilisé, et de la surface d'échange entre réactifs et oxygène.

Les rendements en chlore donnés par les chlorures alcalins en présence de métakaolin et d'oxygène décroissent conformément aux résultats thermodynamiques, dans le sens $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl} > \text{RbCl} > \text{CsCl}$. Enfin, une comparaison effectuée entre différents accepteurs montre que dans tous les domaines de température, les différents produits obtenus par chauffage du kaolin à différentes températures sont toujours les plus réactifs : même le kaolin fondu au four solaire et broyé dont la surface spécifique est cependant particulièrement peu élevée, permet d'obtenir dans tous les

domaines de température des rendements en chlore supérieurs à ceux que donnent la silice, l'alumine ou la zircone utilisés comme accepteurs.

En conclusion, l'oxydation des chlorures alcalins en présence de kaolinite calcinée est une réaction de surface, se déroulant entre un gaz (l'oxygène), un solide qui peut être entièrement fondu (le chlorure alcalin) et un solide poreux à structure lamellaire, désorganisé structuralement (le métakaolin) présentant une surface spécifique élevée. Les rendements en chlore qui sont obtenus, sont dus à la grande réactivité thermodynamique du métakaolin, à sa surface spécifique élevée, et à sa structure cristalline très désorganisée.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
CHAPITRE I : Introduction	7
Bibliographie de l'introduction	10
I ^e PARTIE : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES REACTIONS D'OXYDATION DES CHLORURES ALCALINS	
CHAPITRE II : Equilibre d'oxydation du chlorure de sodium par l'oxygène	14
CHAPITRE III : Equilibre d'oxydation du chlorure de sodium en présence d'un accepteur	29
CHAPITRE IV : Calculs thermodynamiques pour le chlorure de potassium et les autres chlorures alcalins	40
CHAPITRE V : Comparaison des résultats obtenus pour l'oxydation a ceux obtenus pour l'hydrolyse du chlorure de sodium	45
Conclusion de la première partie	47
Bibliographie de la première partie	48
II ^e PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE	
CHAPITRE VI : Description de l'appareillage et des méthodes analytiques utilisées	50
CHAPITRE VII : Etude de la kaolinite et de ses produits de transformation	53
CHAPITRE VIII : Etude de la réaction entre chlorure de sodium, métakaolin et oxygène, en fonction de la température	58
CHAPITRE IX : Influence de la température de calcination du kaolin sur une réaction effectuée à 850°C	69
CHAPITRE X : Etude de divers paramètres influant sur la réaction d'oxydation (temps , rapport NaCl/Kaolin, état des réactifs).....	73
CHAPITRE XI : Réaction entre chlorure de sodium, métakaolin et oxygène, entre 1200 et 1700°C	87
CHAPITRE XII : Réactions d'oxydation du chlorure de sodium au four solaire	93
CHAPITRE XIII : Comparaison entre le pouvoir accepteur du métakaolin, du spinelle et de la mullite, sur la réaction d'oxydation du chlorure de sodium	101
CHAPITRE XIV : Comparaison entre le pouvoir accepteur du métakaolin et d'autres oxydes ou combinaisons d'oxydes, sur la réaction d'oxydation du chlorure de sodium	115
CHAPITRE XV : Quelques essais d'oxydation des autres chlorures alcalins	119
CHAPITRE XVI : Etude cristallographique des composés se formant par réaction entre kaolin, chlorure de sodium et oxygène	125
CHAPITRE XVII : Mesures de surface spécifique sur des kaolins calcinés à diverses températures	137
Bibliographie de la deuxième partie	139
CONCLUSION GENERALE	140

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

ETUDE DES VAPEURS D'HALOGENURES ALCALINS A HAUTE TEMPERATURE

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. BRACONNIER

Vu et accordé
le permis d'imprimer
Lyon, le 17 février 1966
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
P. LOUIS,

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques

TYPO - OFFSET

GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 77

1966

